E 1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI

Tomul XXXII (XXXVI)

Fasc. 1–4

Secția II

CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

1986

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXXII (XXXVI)

Fasc. 1–4

I: 041638

Secţia II

CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

1986

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. CAMELUȚA BELDIE (președinte)
Prof. dr. ing. ADRIAN RADU
Prof. dr. ing. M. GAFIȚANU
Conf. dr. ing. D. LIUȚE
Prof. dr. doc. D. MANGERON
Prof. dr. ing. GH. MAXIM
Acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Prof. dr. doc. VALERIU BLIDARU

Această fasciculă a apărut și cu sprijinul material al comitetului sindicatului și consiliului U.A.S.C. al Institutului politehnic din Iași.

COMITETUL DE REDACȚIE
AL SECȚIEI
II. CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. doc. RADU TUDOSE
Prof. dr. ANGELA POPA
Conf. dr. ing. I. ROȘCA
Conf. dr. ing. SPIRIDON OPREA

REDACȚIA

Prof. dr. doc. DUMITRU MANGERON
(redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN
(secretar)
Conf. dr. ing. VICTOR BULACOVSCHI
(redactor)
ECATERINA IRIMIEA
(tehnoredactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1–4 1986

Secţia II

CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

SUMAR

	Pag.
AL. CECAL şi C. HATNEAN, Studiu radiochimic al structurii unor combinaţii complexe (germ., rez. rom.)	7
A. BOLD, Separarea unor micotoxine utilizînd silicagel impregnat cu sare (engl., rez. rom.)	15
N. CALU, N. AELENEI şi A.-R. IORDAN, Sistemul Ni(II)—izopropanolamină (II) (franc., rez. rom.)	19
I. ROŞCA şi M. TEMCIUC, Studiul formării stabilităţii termice şi spectrelor de absorbţie în infraroşu ale complexului $[Fe_6(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO - H_2O$ (engl., rez. rom.)	25
EL. MIHAI, M. LUCHIAN şi M. FURNICĂ, Studiul compatibilităţii unor amestecuri de polimeri (I) (franc., rez. rom.)	31
O. VICOL, N. HURDUC şi M. PĂLIE, Combinaţii complexe ale Pd(II) cu leucina (engl., rez. rom.)	37
GH. IONESCU, F. MATEI şi AL. DUCA, Contribuţii la studiul cinetic al reacţiei eterogene CN^- soluţie—O_3 gaz (II) (germ., rez. rom.)	43
C. CALISTRU, C. LEONTE, S. PETRESCU şi I. SANDU, Contribuţii privind modelarea procesului de chemosorbţie (rus., rez. rom.)	53
V. FILIP, I.-R. FILIP, M. NICU şi S. BRĂNIŞTEANU, Diafragme schimbătoare de ioni utilizate în celulele de electroliză a soluţiilor de clorură de sodiu (engl., rez. rom.)	59
M. CRUCEANU, A. POPA, E. POPOVICI, A. VASILE, N. BÎLBĂ şi M. ALEXANDROAEI, Stabilitatea zeolitului de tip NaA în mediu alcalin (engl., rez. rom.)	65
I. CURIEVICI, M. MACOVEANU, AL. TOFAN şi V. NAGACEVSCHI, Optimizarea procesului de extracţie a principiilor active din cornul de secară (engl., rez. rom.)	69
V. GRIGORAŞI, R. Z. TUDOSE şi M. EŞANU, P.V.C. modificat cu polietilenă clorurată (germ., rez. rom.)	75
M. FOURAR (Algeria) şi GH. CRISTIAN, Distribuţia timpului de staţionare într-o cascadă de reactoare cu amestecare (franc., rez. rom.)	81
C. H. BUDEANU şi S. COLCERU-MIHUL, Sinteza unor noi derivaţi ai N-(*p*-nitrobenzoil)-DL-metioninei (franc., rez. rom.)	87
V. GORDUZA, I. COCÂRLĂ, L. WAGNER şi V. PESCARU, Caracterizarea unor derivaţi benzimidazolici prin spectroscopie în infraroşu (engl., rez. rom.)	95
RECENZII	101

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXXII (XXXVI), Fasc. 1–4 1986

Section II

CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

CONTENTS

	Pp.
AL. CECAL und C. HATNEAN, Radiochemisches Studium über die Struktur von Komplexverbindungen (German, Romanian summary)	7
A. BOLD, Separation of some Mycotoxins using Silicagel Impregnated with Seignette Salt (English, Romanian summary)	15
N. CALU, N. AELENEI et A.-R. IORDAN, Le système Ni(II)–isopropanolamine (II) (French, Romanian summary)	19
I. ROŞCA and M. TEMCIUC, On Formation, Thermal Stability and Structure of the $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO-H_2O$ Complex (English, Romanian summary)	25
EL. MIHAI, M. LUCHIAN et M. FURNICĂ, Étude de la compatibilité des certains mélanges de polymères (I) (French, Roumania summary)	31
O. VICOL, N. HURDUC and M. PĂLIE, Some Complex Combinations of Pd(II) with Leucine (English, Romanian summary)	37
GH. IONESCU, F. MATEI und AL. DUCA, Beiträge zum kinetischen Studium der heterogenen Reaktion CN^-(Lösung) – O_4(Gas)(II) (German, Romanian summary)	43
C. CALISTRU, C. LEONTE, S. PETRESCU and I. SANDU, Contributions to the Chemisorption Modeling Processus (Russian, Romanian summary)	53
V. FILIP, I.-R. FILIP, M. NICU and S. BRĂNIŞTEANU, Ion Exchange Diaphragms used in Electrolysis Cells for the Electrolysis of Sodium Chloride Solutions (English, Romanian summary)	59
M. CRUCEANU, A. POPA, E. POPOVICI, A. VASILE, N. BÎLBĂ and M. ALEXANDROAEI, NaA Stability in Alkalyne Medium (English, Romanian summary)	65
I. CURIEVICI, M. MACOVEANU, AL. TOFAN and V. NAGACEVSCHI, The Optimizing of the Active Principles Extraction Process from the Ergot of Rye (English, Romanian summary)	69
V. GRIGORAŞI, R. Z. TUDOSE und M. EŞANU, Modifiziertes PVC mit chloriertem Polyäthylen (German, Romanian summary)	75
M. FOURAR (Algérie) et GH. CRISTIAN, Distribution des temps de séjour dans une cascade de réacteurs agités (French, Romanian summary)	31
C. H. BUDEANU et S. COLCERU-MIHUL, La synthèse de quelques dérivés nouveaux de la N-(*p*-nitrobenzoïl) DL-méthionine (French, Romanian summary)	87
V. GORDUZA, I. COCÂRLĂ, L. WAGNER and V. PESCARU, Characterization of some Benzimidazolone Derivatives by Infrared Spectroscopy (English, Romanian summary)	95
BOOK REVIEWS	101

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXXII (XXXVI), Вып. 1–4 1986

Секция II

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕНОСТЬ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

АЛ. ЧЕКАЛ и К. ХАТНЯН, Радиохимическое исследование строения комплексных соединении (нем., рез. рум.) 7

А. БОЛД, Разделение некоторых микотоксин используя пропитываний силикагеля солью Сейгнетте (англ., рез. рум.) 15

Н. КАЛУ Н. АЕЛЕНЕЙ и А. Р. ИОРДАН Системы N(II)—изопропаноламины (II) (франц., рез. рум.) 19

И. РОШКА и М. ТЕМЧЮК Изучение образования, термического анализа и ИК-спектра поглощения $[Fe_6(CH_2ICOO_6)(OH)_2]$ (англ., рез. рум.) . 25

Е. МИХАЙ, М. ЛУКЯН и М. ФУРНИКЭ, Изучение совметимости некоторых смесей полимеров (I) (франц., рез. рум.) 31

О. ВИКОЛ, Н. ХУРДУК и М. ПЭЛИЕ, Комплексные соединения Pd(II) с лейцином (англ., рез. рум.) 37

Г. ИОНЕСКУ, Ф. МАТЕЙ и АЛ. ДУКА, Вклады на изучение кинетики гетерогенной реакции CN^-(раствор)—O_2 (газ) (II) (нем., рез. рум.) . 43

К. КАЛИСТРУ, К. ЛЕОНТЕ, С. ПЕТРЕСКУ и И. САНДУ, К вопросу моделирования процесса хемосорбции (русс., рез. рум.) 53

В. ФИЛИП, И. Р. ФИЛИП, М. НИКУ и [С. БРЭНИШТЯНУ], Ионнообменивающие диафрагмы для электролитических ячеик с NaCl растворами (англ., рез. рум.) 59

М. КРУЧЯНУ, А. ПОПА, Е. ПОПОВИЧ, А. ВАСИЛЕ, Н. БЫЛБЭ и М. АЛЕКСАНДРОАЕЙ, Стабильность зеолитов NaA в щелочный раствор (англ., рез. рум.) 65

[И. КУРЬЕВИЧ], М. МАКОВЯНУ, АЛ. ТОФАН и В. НАГАЧЕВСКИЙ, Оптимизация процесса экстракций активных принципов из спорыный (англ., рез. рум.) 69

В. ГРИГОРАШИ, Р. З. ТУДОСЕ и М. ЕШАНУ, Модифицированный ПВХ хлорированным полиэтиленом (нем., рез. рум.) 75

М. ФОУРАР (Алжир) и Г. КРИСТЯН, Распределение времени прибывания в батериях реакторов смешения (франц., рез. рум.) 81

К. Х. БУДЯНУ и С. КОЛЧЕРУ-МИХУЛ, Синтез некоторых новых N-(*p*-нитробензоил)-DL-метионин (франц., рез. рум.) 87

В. ГОРДУЗА, И. КОКЫРЛЭ, К. ВАГНЕР и В. ПЕСКАРУ, Исследование структуры бензилеидазолоновых дериватов с И.К. спектроскопией (англ., рез. рум.) 95

РЕЦЕНЗИЙ 101

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.K. 539.168

RADIOCHEMISCHES STUDIUM ÜBER DIE STRUKTUR VON KOMPLEXVERBINDUNGEN

VON

AL. CECAL und CORNELIA HATNEAN

1. Einleitung

Die Ermittlung des Verbindungsverhältnißes Metall—Ligand, sowie auch die Bestimmung der Beständigkeitskonstante für eine Reihe von Komplexverbindungen durch Anwendung von Indikatorverfahren hat eine große Anzahl von Wissenschaftlern beschäftigt.

So haben Schubert u.a. [1], [2] eine Methode für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten Metallion—Ionenaustauscherharz in verschiedenen Komplexsystemen unter Anwendung von radioaktiven Indikatoren entwickelt. Mittels dieser Verteilungskoeffizienten wurden für eine Reihe von Komplexverbindungen, die Werte der Beständigkeitskonstanten berechnet und die Verbindungsverhältnisse Metall—Ligand bestimmt. Aufgrund der Methode der Verteilungskoeffizienten [3]...[9] haben andere Verfasser eine Reihe von Komplexverbindungen von natürlichen und kunstlichen radioaktiven Elementen charakterisiert, wobei sowohl die Strukturen als auch die Werte der Beständigkeitkonstanten dieser Komplexe festgesetzt wurden [10...[18].

In der vorliegenden Arbeit wird eine radiochemische Methode entwickelt für die Festlegung des Verbindungdverhältnißes Metall—Ligand und der Dissoziationskonstanten, welche die Komplexe: Fe(III), Co(II), Zn(II) and Ag(I) mit den organischen Liganden: Pyrocatechin-3,5-Disulfonsäure, Sulfosalizylsäure, 7-Jodo-8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure und 8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure, kennzeichnen, wobei die diesen Metallen entsprechenden radioaktiven Kationengebraucht wurden, sowie auch das Ionenaustauschharz vom Typ Amberlite IRC-50 in der Form R-COOH.

2. Experimenteller Teil

Zuerst wurde der Kationenaustauscher Amberlite IRC-50: Austauschvermögen 0,08 Äquivalent Ca^{2+}/g Harz, Vernetzungsgrad 4...6% Divinylbenzol und Perlendurchmesser 0,3...1,2 mm, forlegendermassen für die Arbeit vorbereitet.

In einer Glaszylinderkolonne für Chromatographie durch Ionenaustausch, mit einem Durchmesser von 4 cm und einer Länge von 40 cm wurde eine gegebene Menge des bestimmten Kationenaustauschers eingeführt, der fünfmal in einer Salpetersäurelösung (6 N) und zweimal in distilliertem Wasser gewaschen wurde. Das Harz in Form von R-COOH wurde dann aus der Kolonne gewonnen und in einem Trockenschrank bei 110°C getrocknet, wonach in einem Exikkator mit P_2O_5 unter Vakuum gelegert wurde.

Dann wurden gleich Mengen des im vorhinein vorbereiteten Ionenaustauscherharzes in vier Glaszylinderkolonnen (je eine für jedes der Komplexbildung unterworfene radioaktive Kation) mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Länge von 30 cm, an deren Boden je ein Gummischlauch mit Mohrklemme und ausgespitztem Glasrohr (damit die Lösung tropfenweise fliesse) angeschlossen wurde, eingeführt. Das Kationenaustauschervolumen betrug ungefähr 2/3 des Volumens der ganzen entsprechenden Chromatographiekolonne.

Gleichzeitig wurden die Konzentration der radioaktiven Ausgangslösungen gravimetrisch bestimmt [19] : $^{55+59}FeCl_3$, $^{60}Co(NO_3)_2$, $^{65}ZnCl_2$ und $^{110}AgNO_3$ durch Fällung der drei ersten Kationen mit Oxin, während für $^{110}Ag^+$ die Fällung mit Salzsäure 0,1 N durchgeführt wurde. Die Ausgangslösungen hatten folgende Konzentrationen (ausgedrückt in Ionen g/l) : $[^{55+59}FeCl_3] = 0{,}0110$; $[^{60}Co(NO_3)_2] = 0{,}0100$; $[^{65}ZnCl_2] = 0{,}0145$ und $[^{110}AgNO_3] = 0{,}0120$.

Von jeder Ausgangslösung wurden je 1 ml in je einen Porzellantiegel abgezogen. Nach Abdampfung dieser Proben durch eine Infrarotlampe wurde die Radioaktivität R (Puls/Min) jedes in diesen Tiegeln gebliebenen Rückstandes gemessen, indem eine an einen Einkanalanalysator NK-150 angeschlossene Szintillationssonde vom Typ NaI(Tl) verwendet wurde.

Anschließend stellte man äquimolare Lösungen aus den organischen Liganden: Pyrocatechin-3,5-Disulfonsäure, Sulfosalizylsäure, 7-Jodo-8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure und 8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure, entsprechend den Konzentrationen der Lösungen, die zu komplexierende Kationen enthalten.

Für jedes radioaktive Kation nahm man je 28 Reagenzgläser und gab in jedes 1 ml der bestimmten radioaktiven Lösung. Diese 28 Reagenzgläsern teilte man in vier Gruppen ein. In eine jede Gruppe von sieben Reagenzgläsern führte man anwachsende Mengen des untersuchten Liganden ein : 0,5 ml ; 1 ml...6 ml und fügte dann destilliertes Wasser hinzu bis das Gesamtvolumen jeder Lösung 10 ml betrug.

Dann füllte man die Lösung (1 ml $^xM^{n+}$ + 0,5 ml Ligand + 8,5 ml destilliertes Waser) des ersten Reagenzglases in eine der Chromatographiekolonnen mit Amberlite IRC-50 (im vorhinein benutzt) um. Nach ungefähr 5...10 Min. (während derer das Gleichgewicht zwischen Kationenaustauscher und nichtkomplexiertem Metallion hergestellt wurde) ließ man diese Lösung langsam durch die Kolonne wandern. Von der Lösung, die den Kationenaustauscher aus der Chromatographiekolonne durchströmt hat, wurde eine 1 ml-Probe entnommen und ihre Aktivität R_1 (Puls/Min), wie oben angegeben, nach der Verdampfung ermittelt.

Anschließend wurde die Elution des mehr oder weniger radioaktive Ionen $^xM^{n+}$ zurückhaltenden Kationenaustauschers aus der Chromatographiekolonne durchgefürt. Diese Elution realisierte man für die Kationen Fe^{3+} und Zn^{2+} mit 10 ml 6N-Salzsäurelösung oder Salpetersäurelösung für die beiden anderen Kationen. Dieser aus der ersten Elution der Kolonne (bei einer gewissen Ligandmenge in dem bestimmten Reagenzglas) hervorgegangenen Lösung entnahm man ebenfalls eine 1 ml-Probe und ermittelte ihre Aktivität R_1' (Puls/Min) wie in den vorherigen Fällen.

Nachher wurde die Kolonne mit Ionenaustauscherharz noch zweimal mittels der vorher verwendeten entsprechenden Sauerlösung eluiert und dann zweimal mit destilliertem Waser gewaschen.

Auf die gleiche Weise man arbeitete auch mit den übrigen Lösungen aus den anderen Reagentgläsern vor und erhielt die Aktivitäten : R_2, R'_2, R_3, R'_3,...

3. Ergebnisse und Diskussionen

Das der vorgeschlagenen Methode zur Ermittlung der Struktur und der Dissoziationskonstante eines jeden untersuchten Komplexes zugrundeliegends Prinzip kann folgedermassen wiedergegeben werden.

In Anwesenheit eines Kationaustauschers erfolgt der Ionenaustausch :

$$n\mathrm{RH} + {}^{x}\mathrm{M}^{n+} \rightleftharpoons n\mathrm{H}^{+} + \mathrm{MR}_n,$$

mit der Fixierung des markierten Metallions ${}^{x}\mathrm{M}^{n+}$ an den Anionrest desjenigen Ionenaustauschers.

Die Bildung einer Komplexverbindung in der Lösung kann mittels der Reaktionenfolge beschrieben werden :

$${}^{x}\mathrm{M}^{n+} + \mathrm{L}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{ML}^{n-1+},$$

$${}^{x}\mathrm{M}^{n+} + 2\mathrm{L}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{ML}_2^{(n-2)+},$$

. . . . . .

$${}^{x}\mathrm{M}^{n+} + n\mathrm{L}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{ML}_n \text{ (beim Gleichgewicht).}$$

Die Dissoziationskonstante, die gleichzeitig auch die Gleichgewichts dauerhaftigkeit des bestimmten Komplexes anzeigt, kann wiedergegeben werden durch den Ausdruck :

$$(1) \qquad K_s = \frac{[{}^{x}\mathrm{M}^{n+}]\,[\mathrm{L}^{-}]^n}{[\mathrm{ML}_n]}.$$

Fehlt der Ligand, dann hält das verwendete Ionenastauscherharz die markierten Kationen ${}^{x}\mathrm{M}^{n+}$ zurück, folglich wird die Aktivität der nach ihrem Durchdringen durch jene Kolonne gesammelten Lösung minimal sein. Die aus der ersten Elution der Kolonne erfolgte Lösung wird jedoch eine Höchstaktivität aufweisen.

Werden wachsende Mengen von Ligand (0,5 ml ; 1 ml ; ...) hinzugefügt, dann wird eine immer größere Anzahl von Metallionen ${}^{x}\mathrm{M}^{n+}$ die unbeständigen komplexen Ionenarten vom Typ ${}^{x}\mathrm{ML}^{(n-m)+}$ (wo $n \geqslant m$) bilden, welche vom Kationenaustauscher nicht zurückgehalten werden, infolge der geringen Ionenladung und des zu großen Ionenvolumens im Vergleich zum Anfangskation. Auf dem Harz werden nur die nichtkomplexierten radioaktiven Ionen ${}^{x}\mathrm{M}^{n+}$ bleiben.

Auf diese Weise werden die Aktivitätswerte der Lösungen, die den Kationaustauscher passiert haben (R_1, R_2, R_3, ...) immer größer in Abhängigkeit vom Wachsen der Ligandmenge in den Lösungen aus den Anfangsreagenzgläsern, während die aus der ersten Kolonnenelution hervorgegangenen Lösungen immer kleinere Aktivitätswerte (R'_1, R'_2, R'_3, ...) aufweisen werden.

Bei Gleichgewicht, wenn der Komplex ${}^{x}\mathrm{ML}_n$ mit Höchstbeständigkeit hervorgeht, wird eine Höchstaktivität der Lösung erreicht, da eine Mindestanzahl von Ionen ${}^{x}\mathrm{M}^{n+}$ auf dem Harz bleibt.

Es ist praktisch unmöglich alle Ionen ${}^{x}M^{n+}$ zu komplexieren, denn wird das Gleichgewicht :

$$ {}^{x}ML_n \rightleftharpoons {}^{x}M^{n+} + nL^{-} $$

erreicht, spaltet sich der im vorherigen Moment gebildete Komplex in höherem oder geringerem Masse, je nach seiner Beständigkeit unter jenen Versuchsbedingungen. In diesem Fall des Höchstgleichgewichts und der Höchstbeständigkeit der gegebenen Komplexverbindung gibt es die Gleichung :

$$ [{}^{x}M^{n+}] = [L^{-}]^{n}. \tag{2} $$

Bei der graphischen Darstellung der Aktivität der entsprechenden durch die Chromatographiekolonne gedrungenen Lösungen (R_1, R_2...), in Abhängigkeit von der hinzugefügten Ligandmenge, bei derselben Quantität der Lösung, welche das die Komplexe ${}^{x}M^{n+}$ erzeugende Metallion erhält, gehen zwei Geraden hervor : die erste hat eine beliebige Neigung, während die zweite ungefähr parallel zur Abszisse sein mußte. Eine solche parallele Gerade wird experimentell nicht erhalten, da wahrscheinlich nach dem Erreichen des Gleichgewichts, beim Hinzufügen von wachsenden Ligandmengen, eine Entstabilisierung des gegebenen Komplexes auftritt. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden entspricht dem (höchsten) Verbindungsverhältnis Metall—Ligand, welches den beständigsten Komplex bei Gleichgewicht kennzeichnet.

Die Abhängigkeit der Aktivität der durch die Chromatographiekolonne mit dem Kationenaustauscher Amberlite IRC-50 geströmten Lösungen von der zwecks Komplexierung der radioaktiven Kations ${}^{x}M^{n+}$ hinzugefügten Ligandmenge wurde in den Abb. 1...4 hergestellt. Es wurden folgende organische Liganden verwendet : Pyrocatechin-3,5-Disulfonsäure (Abb. 1), Sulfosalizylsäure (Abb. 2), 7-Jodo-8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure (Abb. 3) und 8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure (Abb. 4). Mit *a*, *b*, *c* und *d* wurden

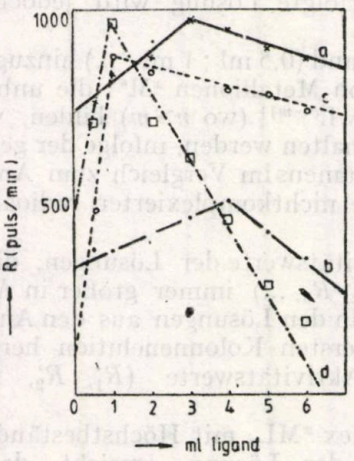


Abb. 1

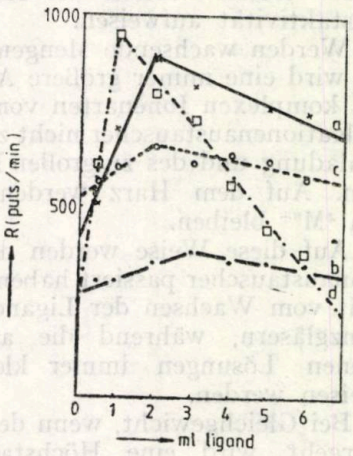


Abb. 2

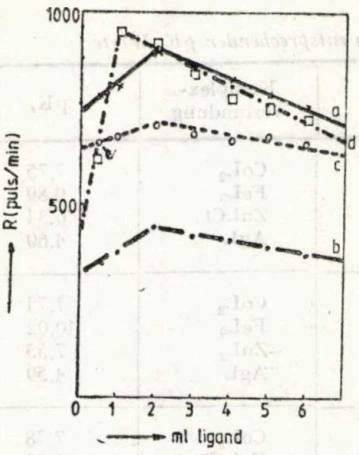


Abb. 3

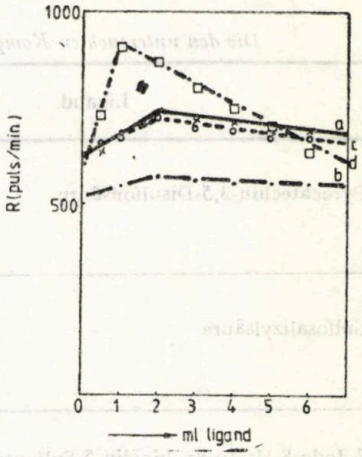


Abb. 4

die Komplexverbindungen mit den Kationen : $^{60}Co^{2+}$, $^{55+59}Fe^{3+}$, $^{65}Zn^{2+}$ und $^{110}Ag^{+}$ entsprechenden Geraden bezeichnet.

Um die Gleichgewicht die Dissoziationskonstante des Komplexes, die eigentlich dessen Beständigkeit wiedergibt, zu berechnen, wird die Beziehung (1) verwendet, wo an Stelle der Konzentrationen die den bestimmten Arten entsprechenden Aktivitäten eingesetzt werden.

Im allgemeinen kann man zwischen den Aktivitäten (Puls/Min) und den Konzentrationen von radioaktiven Arten in einem beliebigen Medium folgende Beziehung aufstellen :

$$\frac{R_p}{c_p} = \frac{R_e}{c_e} = \frac{R_s}{c_s} . \tag{3}$$

Hier stellen R_p und c_p die Aktivität und die Konzentration der Anfangslösung (bekannte Größen) dar, R_e und c_e—die Aktivität und Konzentration der nach ihrem Durchdringen durch die Chromatographiekolonne gesammelten Lösung beim Erreichen des Gleichgewichtszustands für jenen Komplex; R_s und c_s stellen die Aktivität und Konzentration der von der ersten Elution des Kationenaustauschers stammenden Lösung dar, ebenfalls bei Gleichgewicht.

Werden die vorherigen Beziehungen in Betracht gezogen, kann man den Ausdruck (1) folgendermassen schreiben :

$$K_s = \frac{R_e[(R_e/R)c]^n}{R_s} . \tag{4}$$

Die Werte der Dissoziationskonstante, ausgedrückt durch $pK_s = -\log K_s$ [20], welche die Beständigkeit der synthetisierten Komplexe beschreiben, werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Sowohl die Werte des Verbindungsverhältnißes Metall—Ligand als auch jene der Dissoziationskonstante, entsprechend der Bildung von gewißen

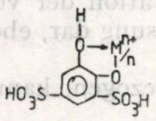
Tabelle 1

Die den untersuchten Komplexverbindungen entsprechenden pK_s Werte

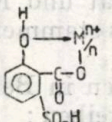
Ligand	Komplex-verbindung	pK_s
Pyrocatechin-3,5-Disulfonsäure	CoL_2	7,75
	FeL_3	9,89
	$ZnLCl$	6,31
	AgL	4,60
Sulfosalizylsäure	CoL_2	7,71
	FeL_3	10,02
	ZnL_2	7,53
	AgL	4,59
7-Jodo-8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure	CoL_2	7,78
	FeL_2Cl	6,85
	ZnL_2	7,59
	AgL	4,58
8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure	CoL_2	7,61
	FeL_2Cl	6,88
	ZnL_2	7,56
	AgL	4,51

Komplexen bei Gleichgewicht, stimmen mit denjenigen überein, die auch andere Verfasser für einige von diesen komplexen, mit den Kationen : Eisen (III) [21]...[28], Cobalt (II) [29], [30], Zink (II) [31] und Silber (I) [32] erzielten Verbindungen gefunden haben, Verbindungen die jedoch mittels anderer Untersuchungsmethoden erforscht wurden.

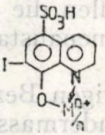
Die möglichen Strukturen der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexverbindungen durch Anwendung der organischen Säuren : Pyrocatechin-3,5-Disulfonsäure (I), Sulfosalizylsäure (II), 7-Jodo-8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure (III) und 8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure (IV), werden weiter unten angegeben :



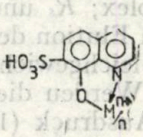
(I)



(II)



(III)



(IV)

Hier wird das Höchstverbindungsverhältnis Metall—Ligand dargestellt entsprechend der beständigsten Komplexverbindung beim Erreichen des Gleichgewichtszustands.

Für die Komplexe Zn (II) mit Pyrocatechin-3,5-Disulfonsäure und Fe(III) mit 7-Jodo-8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure sowie mit 8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure wird an Stelle eines Ligandmoleküls ein Chloranion hinzugefügt.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß für die Sauren-Liganden : Pyrocatechin-3,5-Disulfonsäure und Sulfosalizylsäure die Beständigkeit der Komplexe mit den entsprechenden Kationen, wie folgt, schwankt :

$$Fe(III) > Co(II) > Zn(II) > Ag(I),$$

während fur die anderen zwei Liganden : 7-Jodo-8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure und 8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure diese Beständigkeit auf folgende Weise herabsinkt :

$$Co(II) > Zn(II) > Fe(III) > Ag(I).$$

Es ist bekannt, daß im Rahmen einer Reihe von Übergangselementen, die Stabilität diesen Komplexverbindungen mit solchen Metallen größer ist für das Kation mit einer größeren Anzahl von freien *d* Orbitalen, die dem Liganden zur Komplexbildung zur Verfügung gestellt werden können [33], [34].

Die Gegenwart des Chloratoms in den Komplexen Fe(III) mit 7-Jodo-8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure und 8-Hydroxychinolin-7-Sulfonsäure spielt wahrscheinlich die Rolle eines Destabilisators für diese komplexen chemischen Arten im Vergleich zu den Fällen der Komplexe desselben Kations mit Pyrocatechin-3,5-Disulfonsäure und Sulfosalizylsäure.

Eingegangen am 7. Juni 1982

Technische Hochschule, Jassy, Lehrstuhl für anorganische und analytische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Schubert J., J. Phys. Coll. Chem., **51**, 340 (1948).
2. Schubert J., Lindebau A., Nature, **166**, 913 (1956).
3. Froneus S., Acta Chem. Scand., **4**, 72 (1950).
4. Froneus S., Acta Chem. Scand., **5**, 859 (1951).
5. Парамонова В. И., Количеев В. Б., ЖНХ, **1**, 1896 (1956).
6. Bjerrum J., Schwartzenbach G., Sillen L. G., *Stability Constants*. The Chemical Society, London, Burlington House, W-1, 1957.
7. Keller C., Eberle S. H., Radiochim. Acta, **8**, 65 (1967).
8. Luca C., Enea O., *Determinarea constantelor analitice*. EDP, Buc., 1971.
9. Gălăţeanu I., *Radiochimie aplicată*. Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1976.
10. Гелман А. Д., Москвин А. И., Зайцев Л. М., Мефодьева М. П., *Комплексные соединения трансурановых элементов*. Изд. АН СССР, М., 1961.
11. Золотов Ю. А., Маров И. А., Москвин А. И., ЖНХ, **6**, 1055 (1961).
12. Zolotov Ю. A., Alimarin I. P., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 691 (1964).
13. Москвин А. И., Гэлэцяну И., Лапицкий А. В., ДАН СССР, **149**, 611 (1963).
14. Baybarz R. D., J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1056 (1966).
15. Москвин А. И., Мефодьева М. П., Радиохимия, **7**, 435 (1965).
16. Gălăţeanu I., Canad. J. Chem., **44**, 647 (1966).
17. Eberle S. H., Ali S. A., Z. anorg. allgem. Chem., **361**, 1 (1968).
18. Cecal Al., Moga I., Rev. Chim., **32**, 1177 (1981).
19. Popa Gr., Croitoru V., *Chimie analitică cantitativă*. EDP, Buc., 1971.
20. Baybarz D. R., J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1831 (1965).
21. Foley R. T., Anderson R. C., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1195 (1948).
22. Foley R. T., Anderson R. C., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 909 (1949).
23. Harvey A. E., Manning D. L., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4488 (1950).

24. Foley R. T., Anderson R. C., J. Amer. Chem. Soc., 72, 5609 (1950).
25. Schwartzenbach G., Willi A., Helv. Chim. Acta, 34, 528 (1951).
26. Agren A., Acta Chem. Scand., 8, 266 (1954).
27. Albert A., Hampton A., J. Chem. Soc., 505 (1954).
28. Vareille L., Bull. Soc. Chim. France, 872 (1955).
29. Albert A., Biochem. J., 54, 646 (1953).
30. Näsänen R., Uisitalo E., Acta Chem. Scand., 8, 112 (1954).
31. Malcy L. E., Mellor D. P., Austral. J. Sci. Res., 2A, 579 (1949).
32. Valladas-Dubois S., C.R. Ac. Sci., Paris, 237, 164 (1953).
33. Bailar I. C., Emeleus H. I., Nyholm R., Tratman-Dickinson A. F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, 1975.
34. Durrant J. P., Durrant B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*. Longmans, London, 1977.

STUDIU RADIOCHIMIC AL STRUCTURII UNOR COMBINAŢII COMPLEXE

(Rezumat)

Se studiază structura unor combinaţii complexe cu ajutorul unei metode ce se bazează pe utilizarea atomilor marcaţi şi a schimbătorilor de ioni. S-au stabilit atît raportul de combinare metal—ligand cît şi constanta de disociere pentru fiecare complex luat în studiu. S-au sintetizat combinaţii complexe ale Fe(III), Co(II), Zn(II) şi Ag(I) cu acizii organici: pirocatehin-3,5-disulfonic, sulfosalicilic, 7-iodo-8-hidroxichinolin-5-sulfonic şi 8-hidroxichinolin-7-sulfonic. În acest scop s-au utilizat cationii radioactivi: $^{55+59}Fe^{3+}$, $^{60}Co^{2+}$, $^{65}Zn^{2+}$ şi $^{110}Ag^{+}$, precum şi cationitul Amberlite IRC-50. Metoda se poate aplica la determinarea raportului de combinare metal—ligand şi a constantei de disociere corespunzătoare complexului celui mai stabil şi nu a tuturor combinaţiilor complexe ce pot apărea, ca intermediari, într-o succesiune de reacţii dintre cationul metalic generator de complecşi şi ligandul organic dat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 663 ; 661.183.7

SEPARATION OF SOME MYCOTOXINS USING SILICAGEL IMPREGNATED WITH SEIGNETTE SALT

BY

ANIŞOARA BOLD

1. Introduction

Mycotoxins are exogene metabolites of some toxigene fungi which are found frequently on forages and other biological substrated [1]...[3]. Their presence causes patological states at both man and livestock of an appart gravity, with great economical losses [4], [5]. Under contemporary conditions, when over the world there are not procedures to anihilate their toxigene power, the single rational way to avoid all these phenomena is preceding analysis of forages and foods. The routine analysing methods of mycotoxins are chromatographical ones : thin layer chromatography [6], [7], high pressure liquid chromatography [8], [9] and gas chromatography [10], [11].

The thin layer chromatography (TLC), employed as far back as the beginning of mycotoxicological investigations, remains also at the present a suitable method, sensitive and easily to be applied in any laboratory concerning with quality control of forages and foods. But, the real problem that raises, is that of finding a mobile phase which to be able to optimize the chromatographical separation of as many as possible mycotoxins. For this reason, Duračkova tested a number of eight mobil phases in a separation by TLC in order to find an „universal" mobil phase which to provide the best separation [12]. In a similar study, Popescu *et al.* [13] show that, indifferent by employed mobil phase, there is a mycotoxin, citrinin, which under TLC separation exhibits a marked phenomenon of diffusion with a tail formation, which masks all mycotoxins whose values of R_f are less than of it. On this direction, but not accidentally, World Society for Mycotoxins suggests that the investigations in the field of citrinin separation to be continuated [14], [15].

The present paper deals with a study of the separation possibilities of a mycotoxins mixture containing citrinin, in order to improve the separation process in thin layer.

2. Experimental

To study the separation of mycotoxins the ready prepared plates with silicagel R obtained from Laboratory for Analytical Chemistry Research of Cluj-Napoca, Romania, were employed. The separation were carried out on both the original plates and plates impregnated with Seignette salt. Impregnation of the plates was done by their immersion in a 5% Seignette salt solution for a minute, followed by air deying, at room temperature, for 24 hours. Each type of plate, before to be used, was activated by heating in drying chamber, at 120°C, for 30 min.

The chromatographical separations were carried out using solutions of the following pure mycotoxins : aflatoxins B_1, B_2, G_1 and G_2 by 0,5 μg/ml in benzene-acetonitryle (98 : 2, v/v) ; ochratoxin A by 10 μg/ml in chloro-

forme, sterigmatocistin by 10 μg/ml in benzene and zearalenone and citrinin by 1 μg/ml in methanol. Aliqouts from these solutions were used for a synthetic mixture preparation. On each plate was dropped by means of a micropipette both the solutions of individual mycotoxin and their synthetic mixture. The chromatographical separation was carried out in the N chamber, ascendent and singledimensional, using the mobil phases indicated in Table 1.

Identification of the separated mycotoxins was done by means of a UV light lamp with a filter for the 366 nm wavelenght radiation.

The R_f values of mycotoxins were calculated.

Table 1

The Mobil Phases Employed for Chromatographical Separations

Nr.	Phase	Ratio (v/v)	References
1	Toluene—ethyl acetate—chloroform—formic acid—ethyl ether	55:36:36:4:4	
2	Toluene—ethyl acetate—formic acid—ethyl ether	5:4:1:1	[16]
3	Toluene—ethyl acetate—formic acid	5:3:1	[17]
4	Benzene—ethyl acetate—formic acid	80:20:0.5	[18]
5	Chloroform—methanol	9:1	[18]

3. Results and Discussion

In order to see the influence of Seignette salt impregnation in separation, in a first step, the separation was performed on the plates having only silicagel R as stationary phase. The results obtained are presented in Table 2.

The data of Table 2 show the fact that in all mobil phase employed citrinin exhibits a significant diffusion phenomenon which does mask all mycotoxins that R_f less than that of it.

Table 2

The R_f Values of Mycotoxins Separated on Ready Prepared Plates with Silicagel R

Mycotoxin	Mobil phase				
	1	*2*	*3*	*4*	*5*
Aflatoxin B_1	0.26	0.47	0.36	0.08	0.93
Aflatoxin B_2	0.19	0.40	0.31	0.06	0.93
Aflatoxin G_1	0.15	0.36	0.26	0.04	0.68
Aflatoxin G_2	0.12	0.30	0.21	0.04	0.56
Ochratoxin *A*	0.47	0·76	0.71	0.24	0.93
Zearalenone	0.87	0.91	0.91	0.85	0.91
Sterigmatocystin	0.84	0.87	0.88	0.81	0.93
Citrinin	0.32*)	0.52*)	0.42*)	0.28*)	0.17*)

*) The spots have train beginning from the start line.

The mycotoxins with R_f values higher than that of citrinin are well separated in the mobil phase *1*, *2*, and *3*, the spots being well shaped. Performing the TLC of individual mycotoxins, one observed that in the mobil phase number *4*, aflatoxin G_1 cannot be separated from a mixture of it with aflatoxin G_2, their R_f being equal to 0.04 ; in the mobil phase number *5*, aflatoxin B_1 and B_2, ochratoxin *A*, zearalenone and sterigmatocystine have not separated from each other since all of them have R_f=0.93. Hower, in the mobil phase number *5* citrinin exhibits a more diminished diffusion phenomenon as compared to other mobil phase.

Taking in to account the results obtained in chromatographical separations on ready prepared plates with silicagel R, the experiments were repeated, using the layer impregnated with Seignette salt, having in view the diffusion phenomenon prevention and consequently the entire chromatographical process to be improved. The chromatographical prints are represented in Fig. 1.

As it comes out from Fig. 1, the diffusion of citrinin was completely removed. In the mobil phase number *1* prepared by us, all toxins are well separated, exhibiting distinct values of R_f, wellshaped eliptical spots with their large axis parallel to solvent stream. In the mobil phase number *2*, separation is good enough, but zearalenone migrates in solvent stream, having the value of R_f equal to 1.00.

As in the mobil phase number *1*, resolution of separation is also good in the mobil phase number *3*, all mycotoxins having distinct values for R_f.

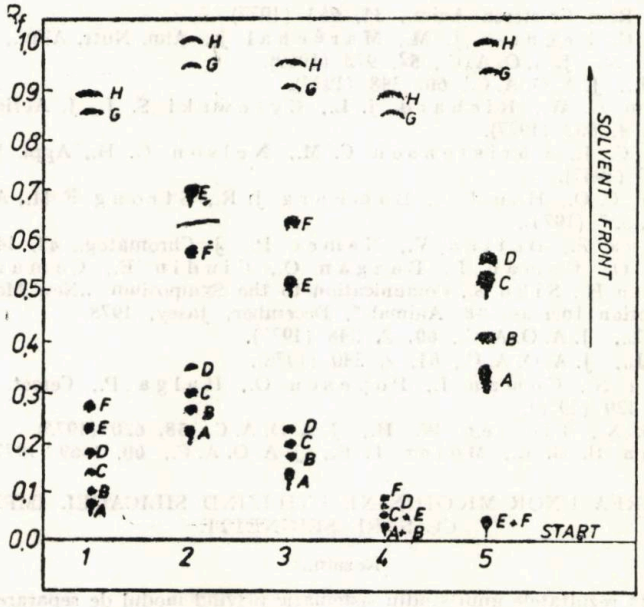


Fig. 1.— Chromatographical prints obtained at the separation of mycotoxins : *A* — aflatoxin G_2, *B* — aflatoxin G_1, *C* — aflatoxin B_2, *D* — aflatoxin B_1, *E* — ochratoxin *A*, *F* — citrinin, *G* — sterigmatocystin, *H* — zearalenone ; *1*, *2*, *3*, *4*, *5* — mobil phase.

In the mobil phase number *4*, the mixture of aflatoxin G_1 and aflatoxin G_2 as well as the mixture of aflatoxin B_2 and ochratoxin *A* could not be separated, but the separation is good for others mycotoxins.

Using the mobil phase number *5*, aflatoxin B_1 and aflatoxin B_2 are not well separated one from other, their spots being interfered. Zearalenone, like in the mobil phase number *2*, migrates in the solvent stream, having $R_f = 1.00$, and citrinin and ochratoxin *A* cannot be separated one from other.

4. Conclusions

1. The chromatographical plates, having as stationary phase silicagel R impregnated with Seignette salt, allow a good separation of the mycotoxins and prevent the diffusion of citrinin.

2. The mobil phase made up by toluene—ethyl acetate—chloroform—formic acid—ethylic ether (55 : 36 : 36 : 4 : 4, v/v), proposed by us, exhibits the best resolution in mycotoxins separation.

Received, April 23, 1982

Polytechnic Institute, Jassy, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Mitroiu P., *Micoze şi micotoxicoze la animale.* Ed. Ceres, Bucureşti, 1976, 142.
2. Hsu I. C., Smalley E. B., Strong F. M., Ribelin W. E., Appl. Microbiol., 24, 684 (1972).
3. Orth R., BLF-Bericht, **1**, 39 (1973).
4. Stoloff L., *Mycotoxins in Human and Animal Health.* Pathotox. Publishers Inc., 1977, 7.
5. Paul I., Rev. Creşterea Anim., **31**, 663 (1977).
6. Collet J. C., Regnier J. M., Maréchal J., Ann. Nutr. Alim., **31**, 557 (1977).
7. Nesheim S., J. A. O. A. C., **52**, 975 (1969).
8. Stoloff L., J. A. O. A. C., **60**, 348 (1977).
9. Engstrom G. W., Richard J. L., Cysewski S. J., J. Agric. Food Chem. **25**, 4, 833 (1977).
10. Mirocha C. J., Christensen C. M., Nelson G. H., Appl. Microbiol., **15**, 497 (1967).
11. Ikediobi C. O., Hsu I. C., Bamburg J. R., Strong F. M., Anal. Biochem., **43**, 327 (1971).
12. Duračkova Z., Betina V., Nemec P., J. Chromatog., **45**, 141 (1976).
13. Popescu O., Coman I., Bazgan O., Ciudin E., Coman A., Văcăroiu H., Siko S., Comunication to the Symposium „New Methods for Production Increase at Animals", December, Jassy, 1978.
14. Stoloff L., J. A. O. A. C., **60**, 2, 348 (1977).
15. Stoloff L., J. A. O. A. C., **61**, 2, 340 (1978).
16. Grünberg N., Coman I., Popescu O., Halga P., Cercet. Agr. Moldova, 1, 129 (1978).
17. Hagan S. N., Tietjen W. H., J. A. O. A. C., **58**, 620 (1975).
18. Josefsson B. G. E., Möler T. E., J. A. O. A. C., **60**, 1369 (1977).

SEPARAREA UNOR MICOTOXINE UTILIZIND SILICAGEL IMPREGNAT CU SARE SEIGNETTE

(Rezumat)

Se prezintă rezultatele unui studiu sistematic privind modul de separare al unor micotoxine printre care se găseşte şi citrinina. Aceasta este o micotoxină care, în condiţiile unei separări normale prin cromatografie în strat subţire, prezintă un fenomen accentuat de difuzie. În acest scop plăcile gata preparate cu silicagel R au fost impregnate cu sare Seignette. Aceasta a avut ca efect înlăturarea difuziei citrininei cu o optimizare considerabilă a procesului de separare cromatografică.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C.D. 547.257.4

LE SYSTÈME Ni(II)—ISOPROPANOLAMINE (II)

PAR

N. CALU, N. AELENEI et ALEXANDRA-RALUCA IORDAN

1. Introduction

Dans le système Ni(II)—isopropanolamine se forme, dans de certaines conditions de réaction, plusieurs espèces complexes $[NiL_n]^{2+}$, avec $n = 2, 3, 4$ et 6 [1]. Dans ce travail on présente une série de dates concernant l'énergie de liaison métal—ligand pour les complexes $[NiL_n]^{2+}$ ci-dessus mentionés. Les dates ont été obtenues par des mesures d'enthalpie des réaction dans le système Ni(II)—isopropanolamine en solution alcool éthylique—eau.

2. Partie expérimentale

Pour la détermination des enthalpies de réaction on a utilisé un calorimètre adiabatique muni avec une chemise isothermique. L'appareil est constitué d'un Dewar prévu avec un agitateur avec vitesse réglable, une résistance électrique d'étalonnage, un thermomètre de contrôle pour la température et un thermistor pour la mesure des petites variations de température. Pour la réduction de l'échange de chaleur avec l'extérieur le récipient calorimétrique a été placé dans un thérmostat à l'air qui assure une température constante avec une précision de $\pm$ 0,1°C. Par la fixation de la température du récipient calorimètrique et par le réglage de la vitesse de l' agitateur, on a réussi à maintenir une température constante dans le récipient calorimétrique avec une précision de $\pm$ 5.10^{-4}°C.

Pour mesurer les variations de la température on a utilisé un thermistor de type perle, ayant la résistance nominale, à 20°C, 33 350 Ω. La mesure de la résistance a été effectuée à l'aide d'un pont Thompson-Wheatstone de type YTWK-1, alimenté en courant continu par une batterie de 1,5 V et en utilisant, comme instrument de zéro, un galvanomètre Zeiss ayant la sensibilité de 2.10^{-9} A/div. Dans ces conditions et utilisant la méthode d'interpolation graphique, on a pu évaluer des variations de température avec une précision jusqu'à 1.10^{-4}°C.

La réaction a été réalisée dans la cellule de réaction présentée dans la Fig. 1, introduite dans le récipient calorimétrique, dans lequel on a utilisé comme liquide d'immersion le toluène.

La capacité calorique du système calorimétrique a été déterminée par étalonnage électrique. Dans ce but on a utilisé une résistance en fil de

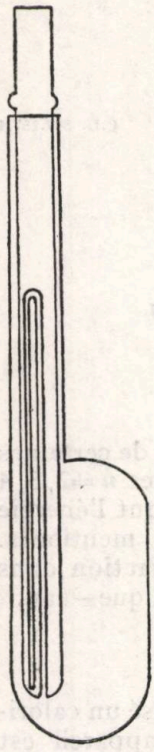


Fig. 1. — Cellule de réaction.

Kantal (0,1 mm) double bobinée en spirale sur un support de verre stratifié à base de tissu et protégée par un tube en verre. La puissance maximum de la résistance a été de 40 W à une tension d'alimentation de 130 V, mais, pour éviter la variation de la puissance dans le temps, on a travaillé à des tensions d'alimentation beaucoup plus petites (approximativement 80 V). La mesure de la puissance débitée par la résistance a été réalisée avec un wattmètre de type EL-21, ayant la classe de précision 0,2. Le temps du chauffage a été mesuré avec un chronomètre électronique avec la classe de précision de 10^{-2} s.

Pour chaque système on a effectué trois ou quatre déterminations, en prenant en considération la moyenne des valeurs obtenues.

Le calorimètre a été vérifié par la mesure de l'effet calorique de mélange pour le système C_6H_6/CCl_4, les résultats obtenus étant dans un excellent accord avec ceux de Lewis et Johnson [2] et de Larkin et Mc. Glashan [3].

Les réactions du système Ni(II)—isopropanolamine ont été étudiées dans une solution alcool éthylique—eau (le rapport volumétrique 5 : 3). en gardant les mêmes conditions de concentration pour toutes les étapes de complexation. La concentration de la solution d'isopropanolamine a été 10 mol. l^{-1}. Pour garder la même concentration du complexe dans les produits de réaction, dans la solution d'isopropanolamine a été ajoutée la quantité correspondante de mélange alcool éthylique—eau.

Pour évaluer seulement l'enthalpie de la réaction de complexation on a déterminé par voie expérimentale aussi l'enthalpie de dilution de l'isopropanolamine qui correspond à chaque étape de réaction. Le principe de mesure et les quantités utilisées ont été les mêmes, mais dans la cellule de réaction, au lieu de la solution de Ni^{2+} on a introduit une quantité identique de mélange alcool éthylique—eau.

3. Résultats et discussions

3.1. Les complexes $[NiL_n]^{2+}$ du système Ni(II)—isopropanolamine

La composition des ions formés en étapes, dans le système Ni (II)—isopropanolamine, a été suivie par des méthodes spectrophotométriques [1]. Ainsi on a utilisé la méthode des rapports molaires [4] et la méthode Bjerrum [5]...[7]. Les résultats obtenus sont présentés dans les Tableaux 1 et 2.

Conformément aux mesures spectrophotométriques on admet que dans le systéme Ni(II)—isopropanolamine, ont lieu les équilibres :

$$Ni^{2+}aq + Laq \leftrightarrows [NiLaq]^{2+},$$
$$[NiLaq]^{2+} + Laq \leftrightarrows [NiL_2aq]^{2+},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$[NiL_5aq]^{2+} + Laq \leftrightarrows [NiL_6]^{2+},$$

Tableau 1

Ions complexes formés dans le système Ni(II)—isopropanolamine

$Ni^{2+}aq$ mol/l	L mol/l	L'ion complexe
5.10^{-1}	1,5	$[NiL_3aq]^{2+}$
	2,0	$[NiL_4aq]^{2+}$
	3,0	$[NiL_6aq]^{2+}$
$1,3.10^{-1}$	$2,6.10^{-1}$	$[NiL_2aq]^{2+}$
	$4,0.10^{-1}$	$[NiL_3aq]^{2+}$
	$5,2.10^{-1}$	$[NiL_4aq]^{2+}$
$0,66.10^{-1}$	$2,0.10^{-1}$	$[NiL_3aq]^{2+}$
	$2,6.10^{-1}$	$[NiL_4aq]^{2+}$

Tableau 2

Constante apparente de formation pour l'espèce complexe avec un nombre maximum de ligands à la concentration respective

$Ni^{2+}aq$ mol/l	L mol/l	$NaNO_3$ mol/l	L'ion complexe	La constante apparente de formation
1.10^{-2}	1,5	0.1	$[NiL_4aq]^{2+}$	3,28
	3,0	0.1	$[NiL_4aq]^{2+}$	3,28
	1,5	—	$[NiL_4aq]^{2+}$	3,22
	3,0	—	$[NiL_4aq]^{2+}$	2,22

dans lesquels aq représente les molécules du solvant, qui peuvent être de l'eau ou/et alcool éthylique.

On forme les complexes en étapes et par voie spectrophotométrique sont mis en évidence les ions avec $n=2$, 3, 4 et 6. La dernière espèce, avec $n=6$, apparait seulement dans des solutions avec la concentration dans le complexe plus grande que 0,35 mol/l.

3.2. Les effets caloriques des réactions de formation des ions complexes $[NiL_n]^{2+}$ dans une solution alcool éthylique—eau

Les effets caloriques des réactions de formation en solution alcool éthylique—eau des ions complexes $[NiL_n]^{2+}$ du système Ni(II)—isopropanolamine ont été déterminés pour chaque étape de complexation, en respectant les mêmes conditions de concentration et milieu de réaction que celles utilisées dans les études spectrophotométriques [1].

Les effets caloriques réels des réactions en solution ont été calculés basés sur les données expérimentales pour chaque étape de réaction. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.

Les effets caloriques de réaction (ΔH_c) reflètent la formation en étapes des ions complexes $[NiL_n]^{2+}$. On constate une concordance qualitative entre les effets caloriques et les coefficients molaires d'absorbation pour les espèces du système (Fig. 2) ; la forme de la courbe $A=f(n_L/n_{Ni^{2+}})$ est semblable à celle de la courbe $\Delta H_c=f(n_L/n_{Ni^{2+}})$.

Les effets caloriques de réaction et implicitement les énergies de liaison des ions complexes du système Ni(II) — isopropanolamine

Tableau 3

Valeurs expérimentales des effets caloriques globales (ΔH_g), de dilution (ΔH_d) et de formations des ions complexes (ΔH_c)

Nr. det.	Concentration, [moles/l]			$\frac{n(L)}{n(Ni^{2+})}$	ΔH_g kJ/mole	ΔH_d kJ/mole	ΔH_c kJ/mole
	Ni^{2+}	L	complexe				
1	0,5	1,6	0,3846	1	— 21,4	—2,2	—19,2
2	0,5	3,2	0,3846	2	— 43,9	—3,1	—40,8
3	0,5	4,8	0,3846	3	— 65,4	—3,8	—61,6
4	0,5	6,4	0,3846	4	— 86,2	—4,6	—81,6
5	0,5	8,0	0,3846	5	— 97,4	—5,3	—92,1
6	0,5	9,6	0,3846	6	— 99,7	—5,9	—93,8
7	0,5	12,8	0,3846	8	—101,4	—6,9	—94,5

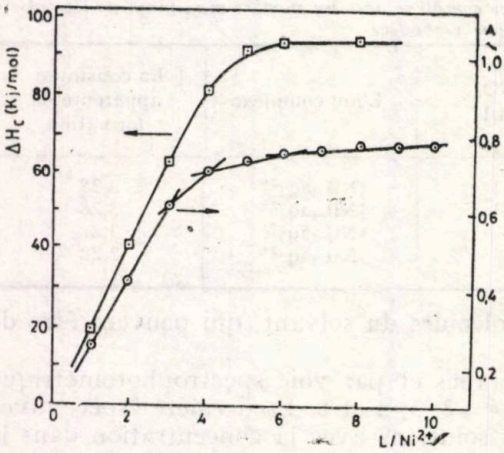


Fig. 2. — La variation de l'effet calorique de complexation (⊡) et d'absorbation (⊙) en fonction du rapport molaire isopropanolamine/Ni^{2+}.

représentent la différence entre les effets caloriques de formation des ions complexes $[NiL_n]^{2+}$ et les effets caloriques de formation du solvate Ni^{2+} aq.

4. Conclusions

a) Dans les premières quatre étapes de réaction, correspondant à la formation des ions complexes avec $n=1...4$, les effets caloriques sont environ de —20 kJ/mole par étape. Au contraire, dans les étapes suivantes, les effets caloriques baissent considérablement, en correspondant à la réduction accentuée de la stabilité des complexes avec $n=5$ et 6.

b) Il y a une bonne concordance entre la forme des courbes de variation des effets caloriques et d'absorbance, en fonction du rapport molaire ligand/métal.

Reçue le 22 avril 1982

Institut Polytechnique, Jassy.
Chaire de Chimie Analytique et Anorganique
et
Chaire de Chimie Physique

BIBLIOGRAPHIE

1. Calu N., Iordan A.-R., Sandu I., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XXX(XXXV)**, *1—4*, s. II, 7 (1985).
2. Lewis G., Johnson A. F., J. Chem. Eng. Data, **14**, 448 (1969).
3. Larkin J. A., Mc Glashan M. L., J. Chem. Soc., 3452 (1961).
4. Joe J., Jones A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 11 (1944).
5. Bjerrum J., Kgl. Danske Videnskab, Selskab. mat.-phys. medd., **21**, 4 (1944); Ibid., **22**, 18 (1946).

6. Bjerrum J., Jorgensen C. K., Acta Chem. Scand., 7, 951 (1953); Ibid., 8, 175 (1954).
7. Bjerrum J., Chem. Rev., 46, 381 (1950).

SISTEMUL Ni(II)—IZOPROPANOLAMINĂ (II)

(Rezumat)

Ionii complecşi din sistemul Ni(II)—izopropanolamină au fost studiaţi calorimetric, determinîndu-se experimental efectele calorice pentru reacţiile de formare în mediu alcool etilic—apă (raport volumetric 5 : 3). Măsurătorile au fost efectuate cu un calorimetru adiabatic cu manta izotermă, utilizînd un termistor ca sensor de temperatură.

Valorile efectelor calorice sînt cuprinse între —19,2 kJ/mol pentru ionul $[NiL]^{2+}$ şi —93,8 kJ/mol pentru ionul $[NiL_6]^{2+}$.

Există o bună concordanţă între alura curbelor de variaţie a efectelor calorice şi a absorbanţei sistemului, funcţie de raportul molar ligand/metal.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D C. 661.872

ON FORMATION, THERMAL STABILITY AND STRUCTURE OF THE $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO.H_2O$ COMPLEX

BY

I. ROŞCA and MARCEL TEMCIUC

1. Introduction

The complexing capacity of the Fe^{3+} ion with acetic acid and its halogenated derivatives is well known [1]...[6]. Coordination of carboxylic group is influenced by different factors, especially by the inductive effect of halogens in α-position [4].

The present paper deals with a study on formation, thermal stability and structure of the $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO \cdot H_2O$. This study was performed by chemical, potentiometrical, conductometrical, derivatographical analysis and IR spectra.

2. Experimental

The $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO \cdot H_2O$ complex was obtained by dissolution of fresh prepared $Fe(OH)_3$ in iodineacetic acid followed by drying up to constant weight at room temperature.

2.1. Chemical Analysis and Conductometrical Determinations

Chemical analysis was performed gravimetrically by the determination of iron, iodine and water. The experimental results to theoretical ones, expressed in percents, are as follows: 10.89/11.09, 58.38/58.68 and 1.39/1.18 for iron, iodine and water respectively.

The electric conductivity of the aqueous solution of the complex, 1 mole/1 000 L water, is equal to 106 ohm^{-1} at 25°C, that shows the complex dissociated into two ions.

The determination of conductivity was carried out on a conductivitymeter OK-102.

2.2. Potentiometrical and pH-metrical Analysis

The measurements were performed as previously described [5], [7]. For the present case, in a 0.1 M $CH_2ICOONa$ and 0.75 M $NaClO_4$ solution were added different amounts of 0.5 M $FeCl_3$ solutions, measuring each time the potential and pH. Because the potential and pH variations are very narrow, their differentials variations against amounts of added solution was represented (Fig. 1).

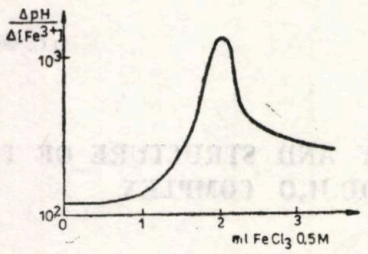


Fig. 1.— The pH-metrical titration of the 0.1 M $CH_2ICOONa$ and 0.75 M $NaClO_4$ solution with 0.5 M $FeCl_3$ solution.

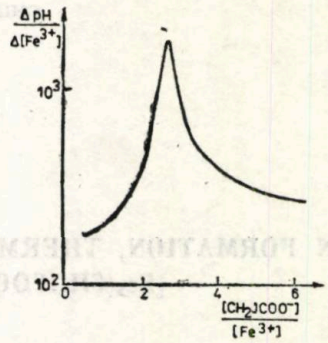


Fig 2.— Dependence of $\Delta pH/[Fe^{3+}]$ vs. $[CH_2ICOO^-]/[Fe^{3+}]$.

For the J o b 's series [7], (Fig. 2), of the 0.1 M $CH_2ICOONa$, 0.75 M $NaClO_4$ and 0.1 M $FeCl_3$ solutions, the potential and pH were measured at 22°C. Ionic strength of all samples was maintained constant with $NaClO_4$. For the ratio $[CH_2ICOO^-]/[Fe^{3+}]=2.6$, variation of both potential and pH is maximum. Independent of any hypothesis, the reaction of the complex formation can be written as below:

$$Fe^{3+}+nCH_2ICOO^-+vH_2O\rightleftarrows complex+mCH_2ICOOH.$$

If q and c are the initial concentrations of $CH_2ICOONa$ and Fe^{3+}, in order to fix entire amount of Fe^{3+} in complex, q must be much larger than c. In this case, $K=[CH_2ICOO^-]\,[H^+]/[CH_2ICOOH]$ can be written suitably as follows:

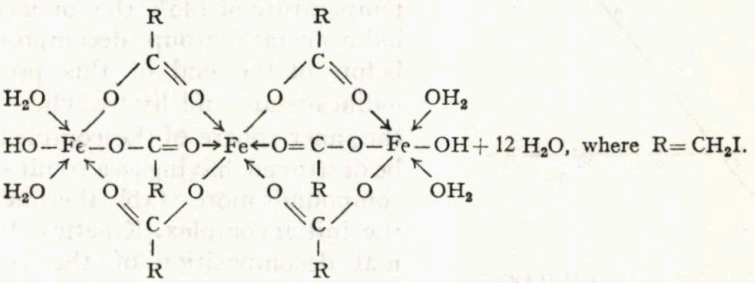
$$\frac{[CH_2ICOO^-]}{[CH_2ICOOH]}=\frac{K}{[H^+]}=\frac{1}{m}\left(\frac{q}{c}-n\right).$$

Having the ratio $[CH_2ICOO^-]/[CH_2ICOOH]$ determined by preliminary calibrations vs. q/c a straight line with the slope $1/m$ and intercept of n is obtained for the solutions under study (Fig. 3).

The experimental results point out the formation of the $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]^+$ ion. The determinations of the hydroxylic groups in the complex was performed by pH-metrical titration of 2 g complex obtained as mentioned above with a 0.1 M $HClO_4$ solution, using a MV-11 pH-meter. According with the experimental data, the complex ion $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]^+$ can be obtained in a narrow pH range (pH =2...4). In this pH range the Fe^{3+} ions are entirely hydrated and hydrolyzed as $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ and $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ [7]. In the case when the ions $[Fe(OH)(H_2O)]^{2+}$ and $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ cannot be obtained simultaneously due to the medium (very strong acid or very strong basic), the ion $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]^+$ cannot be obtained too. Thus, it is of understanding why the ion $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]^+$ does not take from starting from solutions of CH_2ICOOH and $FeCl_3$. The pH of these solutions is less than 2. At the same time it is clear why the same complex ion does not take form if a suspension

of $Fe(OH)_3$ is treated with a solution of $CH_2ICOONa$. The pH of this medium is larger than 4. Taking into account these considerations and the experimental data obtained by us, the following reaction can be written to obtain the ion complex $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]^+$:

$$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + 3RCOO^- + [Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3RCOO^- + [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \rightleftarrows$$



The $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]^+$ ion precipitates into basic salts if its aqueous medium is heated up to boiling point :

$$[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]^+ + 5H_2O \rightleftarrows 3Fe(CH_2ICOO)(OH)_2 + 3CH_2ICOOH + H_3O^+.$$

2.3. Derivatographical Analysis

Up to now, the thermal stability of halogenated complexes of Fe^{3+} has not been studied. The derivatographical analysis of $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]$ $CH_2ICOO \cdot H_2O$ was carried out using samples of 50 mg in a temperature range from 20° to 600°C with a heating rate of 12°C/min. on a Paulik-Paulik-Erdei derivatograph. Thermal decomposition of the complex is similar to those of complex acetates of Fe^{3+} and Cr^{3+}[9], [10] and undergoes in three distinct steps (Fig. 4).

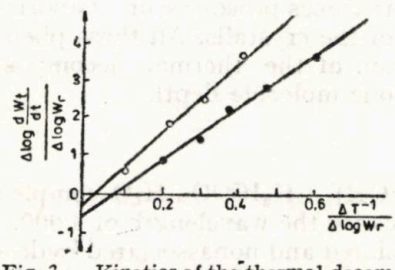


Fig. 3.— Kinetics of the thermal decomposition of the $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]$ $CH_2ICOO \cdot H_2O$ complex.

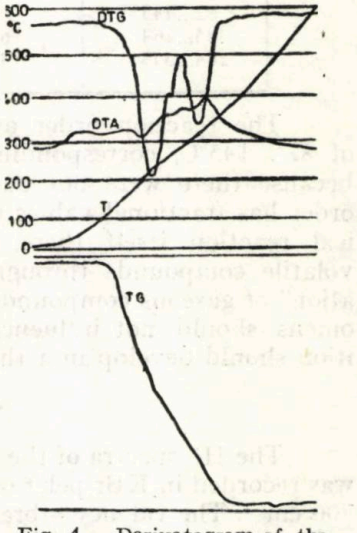


Fig. 4.— Derivatogram of the thermal decomposition of the $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]$ $CH_2ICOO \cdot H_2O$ complex.

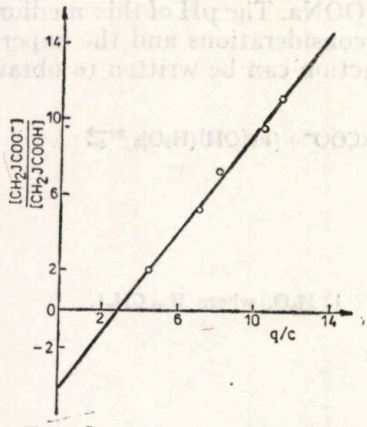


Fig. 5.—Plot of $[CH_2ICOO^-]/[CH_2ICOOH]$ vs. q/c.

As it comes out from Fig. 4, the hydratation water is removed in the temperature range of 82°...145°C, corresponding to a weight loss of 1.4% or a water mole for a complex mole. Further on, from the temperature of 145°C the ionogen bonded iodineacetate group decomposes ; then before of the end of this process, the iodineacetate and hydroxylic groups of the inner sphere of the complex start to be destroyed, having as a result some solid compounds more stable thermically than the initial complex. Kinetics of the thermal decomposition of the complex is represented in Fig. 5.

For the temperature ranges proper to the decomposition reactions of the complex, the activation energy and reaction order have been calculated by Freeman-Carroll'method [11].

Table 1

Kinetical data of Thermal Decomposition of the $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO \cdot H_2O$ *Complex*

Temperature range °C	Weight loss %	Reaction order	Activation energy, KJ/mole
82...145	1.4	—	—
145...264	65	0.6	134
264...313	19	0.3	176

The reaction order and activation energy for the temperature range of 82°...145°C, corresponding to dehydratation, could not be calculated because there were not enough data on the derivatogram. The reaction order has fractional values because in these temperature ranges beside chemical reaction itself there are another phenomens such as transfer of volatile compounds through solid phase, interfaces processes or „vaporization" of gaseous compounds at free surface of the crystalls. All these phenomens should not influence chemical reaction of the thermal decomposition should develop in a thin layer of only one molecule depth.

2.4. The IR Spectra

The IR spectra of the $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO \cdot H_2O$ complex was recorded in KBr pelet on a U.R.-10 device for the wavelength of 4 000... 700 cm^{-1}. The valency vibrations of the associated and nonassociated hydroxylic groups have been investigated by many researches [12], [13], and their statement is that by hydrogen bond formation, the length of the OH bond is enlarged and the respective absorption band in IR spectrum shifts to

less frequencies. For the complex under study, there are two broad bands of valency vibrations of hydroxylic groups situated at 3 400 cm^{-1} and 3 100 cm^{-1}, that means that these groups different to each other are strongly associated and belong to two type of bonds in the complex, i.e. OH of hydratation water in outer coordination sphere and OH in the inner coordination sphere. In the frequency region of 1 550...1 600 cm^{-1}, there is the absorption band corresponding to symmetrical vibrations of hydroxylic groups that has shoulder much enlarged proper for participation of these groups at different associations. In accordance with the literature [14], if the carboxylic group is bonded with any group or ion Z, —CO—O—Z, the carboxyli cresonance will increase and consequently the frequency of valency vibration ν_{sCO} diminishes and asymmetrical frequency vibration ν_{asCO} increases. The difference $(\nu_{sCO} - \nu_{asCO}) = \Delta\nu_{CO}$ is considered as a measure of the covalency degree of the metal—oxygen bond. If this difference is less than 125 cm^{-1}, the bond metal—oxygen is prevalent covalent and for higher values the ionic character becomes evident. The difference $\Delta\nu_{CO}$ has a maximum value in the case of potassium acetate, compound with maximum ionization of acetate group ($\Delta\nu_{CO} = 1\,710$ cm^{-1}). For the complex under study $\Delta\nu_{CO} = 1\,560 - 1\,410 = 150$ cm^{-1} correspond to a high ionic degree of carboxylic group. But the fact that the bands corresponding to ν_{sCO} and $\nu_{as.CO}$ are broad indicates their arrangement in more complicated bonds than a simple bond with ionic character.

Precious informations show also the frequency of vibrations of valency bond ν_{C-C} that points out the ionic degree of the metal—oxygen bond [14]. The greater ν_{C-C}, the lower ionic character of metal—oxygen bond. For potassium acetate, ionicity of carboxylic group is very high and $\nu_{C-C} = 919$ cm^{-1}. In the case of the compound under study, there are two bands of ν_{C-C}, one at 930 cm^{-1} and other at 980 cm^{-1}, that correspond to two different ionicity degree of carboxylic bond, that means that one carboxylic group is ionic bonded in the outer coordination sphere and other is bonded less ionic in the inner coordination sphere. These absorption bands are similar to those corresponding to the $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO \cdot H_2O$ compound [9], (Table 2).

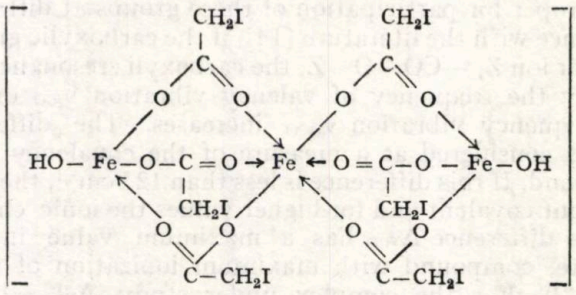
Table 2

Absorption Bands, [cm^{-1}], *in IR Spectra*

Compound	ν_{asOH} cm^{-1}	ν_{asCO} cm^{-1}	ν_{sCO} cm^{-1}	ν_{C-C} cm^{-1}
CH_3COOK	—	1 573	1 402	919
$[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO.H_2O$	3 660 3 110	1 765 1 610	1 495 1 420	995 955
$[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO \cdot H_2O$	3 400 3 200	1 580	1 415	930 980

3. Conclusions

The $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO.H_2O$ complex was synthesized in aqueous medium and separated by water vaporisation at room temperature. After its study by chemical, conductometrical, pH-metrical, potentiometrical, derivatographical analyses and IR spectra as well as on the basis of literature data, the structure of this complex is that given below :



The derivatographical data of the complex show that its thermal decomposition begins at 82°C by hydratation water removal.

Received, February 24, 1982

Polytechnic Institute, Jassy, Department of Anorganic and Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Weiland R., Gusman E., Ber., **42**, 3 881 (1909).
2. Weiland R., Loebich O., Z. Anorg. Chem., **151**, 271 (1926).
3. Никольский Б. П., Полчевский В. В., *Химия и термодинамика растворов*, Изд. ЛГУ, 1964, 203, 220, 231c.
4. Spacu P., Popa F., Tohăneanu C., St. cerc. chim., **14**, 39, 53, 59 (1965).
5. Golgoţiu T., Roşca I., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XI (XV)**, *1—2*, 107 (1965).
6. Golgoţiu T., Roşca I., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XI (XV)**, *3—4*, 111 (1965).
7. Job P., Ann. Chem., **9**, 113 (1928).
8. Biedermann G., Sillen L., Ark. Kem., **5**, 424 (1953).
9. Golgoţiu T., Roşca I., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XII (XVI)**, *1—2*, 127 (1966).
10. Golgoţiu T., Roşca I., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XVI (XX)**, *3—4*, 117 (1970).
11. Freeman E. S., Caroll I., J. Phys. Chem., **64**, 394 (1958).
12. Nakamoto K., Margoshes M., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6 480 (1955).
13. Rocchiccioli C., Chim. analyst., **46**, 452 (1964).
14. Григорьев И. А., ЖНХ, **IX**, *11*, 1 060 c (1964).

STUDIUL FORMĂRII STABILITĂŢII TERMICE ŞI SPECTRELOR DE ABSORBŢIE ÎN INFRAROŞU ALE COMPLEXULUI $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO \cdot H_2O$

(Rezumat)

S-a studiat formarea complexului $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]CH_2ICOO \cdot H_2O$ prin analiză chimică, conductometrie, potenţiometrie şi spectre de absorbţie în IR. S-a determinat domeniul de stabilitate al acestui complex şi s-a propus un mecanism al reacţiei globale de formare în mediu apos al cationului $[Fe_3(CH_2ICOO)_6(OH)_2]^+$. Prin analiza derivatografică s-a determinat energia de activare şi ordinul de reacţie pentru etapele de descompunere termică a complexului studiat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1986
Sectia III

C.D. 615.517 : 678.742.3

ÉTUDE DE LA COMPATIBILITÉ DES CERTAINS MÉLANGES DE POLYMÈRES

I. POLYPROPYLÈNE-COPOLYESTER (PDT+PG 5%) OBTENUS D'UNE FONTE

PAR

ELENA MIHAI, MĂRIOARA LUCHIAN et M. FURNICĂ

1. Introduction

Les études concernant le mélange des polymères [1], [2] considèrent que ce processus est accompagné tant par la formation préférentielle des structures supermoléculaires pour chacun des composants que par l'éxistance de certaines interactions au niveau des surfaces de séparation. Ces interactions peuvent se manifester entre les groupes fonctionnaux des chaînes de polymères et peuvent conduir à des différences quant à la manière d'empaquetage des structures supermoléculaires.

Après avoir effectué le mélange se forment des superstructures „métastables" dont la stabilité cinétique dépend tant de l'épaisseur de la couche d'interphase que de la nature et de la puissance des forces d'intéraction entre les phases. On parle ainsi d'une compatibilité cinétique caractérisée par un certain degré de compatibilité qui dépend donc de l'adhésion entre les phases et de la surface qui les sépare [3].

Pour étudier la compatibilité cinétique on a utilisé les méthodes mettant en évidence le degré d'hétérogénéité des mélanges (microscopie, spectroscopie, etc.) et la modification de certaines propriétés caractéristiques (thermiques, physiques-mécaniques).

Le degré de mélange des composants (polymères) dépend aussi de la méthode avec laquelle on réalise ce mélange (l'histoire de l'échantillon) ; la finesse de la phase de dispersion dépend de la propriété investiguée et pour cette raison les conclusions concernant la compatibilité des composants vont donc tenir compte des résultats obtenus à la suite de l'utilisation de plusieurs méthodes.

Les mélanges de polymères peuvent être réalisés soit par mélange en phase solide (broyage, cylindrage, malaxage ou fonte), soit en phase liquide (mélange des solutions des deux polymères dissous dans un solvant commun, la méthode latex-solution ou le mélange des dispersions).

Les résultats que la littérature de spécialité présente arrivent à la conclusion que les propriétés des mélanges de polymères dépendent tout d'abord de la nature et du rapport des composants et puis de la manière dont on les obtient [4], [5]. Ces résultats considèrent que l'adhésion des phases est d'autant plus forte que le degré de dispersion est plus avancé et qu'elle peut être augmentée en ajoutant des copolymères [6], [7].

Lorsqu'on obtient des mélanges à base de PP et de PET on observe que leur compatibilité dépend de l'histoire du processus de mélange [8], car pour les échantillons obtenus de la fonte, les propriétés de tension et mécaniques-dynamiques indiquent une structure alternative formée par des domaines microfibrillaires des deux composants.

Dans un travail antérieur on a étudié la compatibilité de certains mélanges de polymères à base du polypropylène (PP) et du copolymère éthylène maléate de butyle (EMB) [5].

Dans ce qui suit on se propose le même but dans le cas des mélanges à base de PP et de copolyester (PET +PG 5%) obtenus par fonte suivant deux procédés : sans regranulation (le procédé *A*) et après la regranulation de la bande du mélange de polymère (le procédé *B*). De ces mélanges on a obtenu des fibres nouvelles ayant des qualités industrielles supérieures.

2. Partie expérimentale

Les échantillons soumis à l'étude ont été obtenus du PP et du CPE, par fonte, suivant les procédés qu'on vient de mentionner ci-dessus. Les contenus des mélanges, exprimés en % grammes, ont été les suivants : 90 ; 85 ; 80PP et respectivement 10 ; 15 ; 20 CPE. On a obtenu des mélanges sous forme de tourteau, de bande, de fil filé, de fil étiré.

Pour les caractériser, afin d'établir le degré de compatibilité, on a utilisé les méthodes ci-dessous : la microscopie optique, la spectrométrie IR et la thermogravimétrie.

Pour l'étude de microscopie optique on a utilisé un microscope IOR en contraste de phase ayant un oculaire 10 × et un objectif PL 40 sur des films obtenus des solvents correspondant aux composants des alliages de polymères. Le temps d'exposition des images photographiées a été de 12 sec. On a obtenu les spectres IR sur les mêmes échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 337, par la méthode de pastillage en KBr, utilisant comme référence une pastille de KBr. La vitesse de l'enregistrement a été moyenne et l'ouverture de la fente normale.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un appareil MOM— Budapest, dans des conditions dynamiques de température, dans l'air, avec un enregistrement simultané des courbes TG, DTG et DTA. Les conditions ont été les suivantes: quantité d'éprouvette pesée 17,5...18,5 mg et une vitesse de chauffage de 13°C/min.

2.1. La microscopie optique

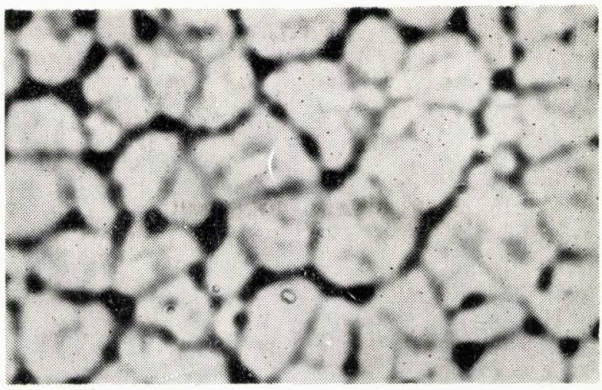
Après une analyse détaillée des photos obtenus dans les conditions décrites ci-dessus on peut conclure que tant dans le cas du procédé *A* que dans celui du procédé *B* les mélanges ayant une teneur en CPE de 15% présentent le plus élevé degré d'homogénéité (Fig. 1 et 1').

2.2 La spectroscopie IR

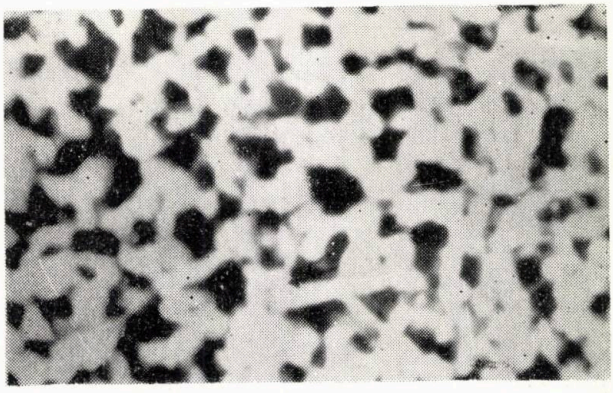
Si l'on analyse les spectres obtenus pour les composants purs et pour les mélanges mentionnés on constate que aucun système ne présente pas des changements du nombre et de la position des bandes. On observe, en échange, la modification des dimensions des bandes, c'est-à-dire de la transmission. Pour utiliser la modification de la transmission comme source d'informations on a analysé la variation du rapport entre la transmission d'un composant pur et du mélange pour une même longueur d'onde. Les résultats sont inscrits dans le Tableau 1 et ils sont représentés graphiquement dans les Fig. 2 (procédé *A*) et 3 (procédé *B*).

Après avoir analysé les données du Tableau 1 et les Fig. 2 et 3 on peut constater que pour les mélanges ayant une teneur en CP de 15%, le rapport des bandes présente des valeurs minima ou maxima suggérant de faibles interactions entre les composants du mélange.

a



b



c

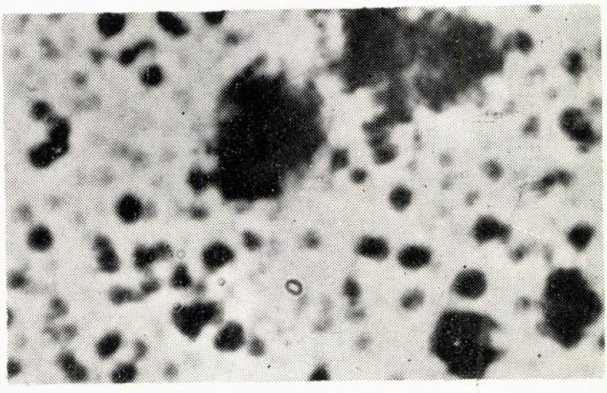
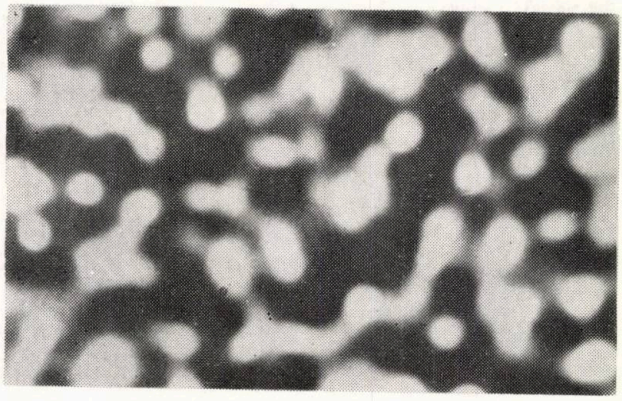
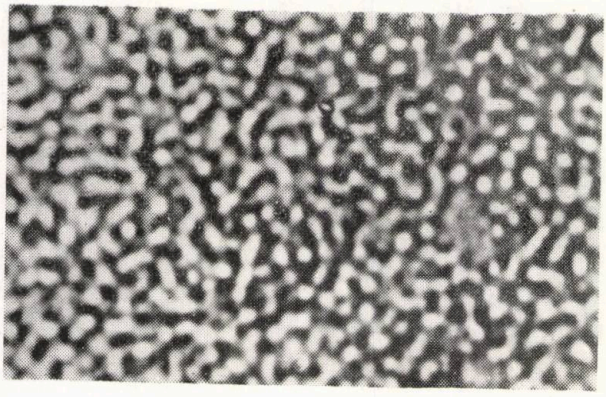


Fig. 1—Les images microscopiques des mélanges de PP et CPE, procédé *A*, dans les propositions ci-dessous: *a*—90% PP et 10% CPE ; *b*—85% PP et 15% CPE ; *c*—80% PP et 20% CPE.

a'



b'



c'

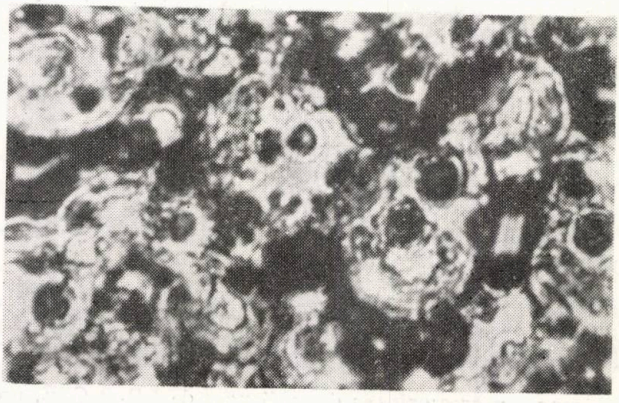


Fig. 1'. — Les images microscopiques des mélanges de PP et CPE, procédé *B*, dans les proportions ci-dessous : *a'*—90 % PP et 10% CPE ; *b'*—85% PP et 15% CPE ; *c'*—80% PP et 20% CPE.

Tableau 1

Rapport des bandes d'absorbtion des mélanges PP—CPE en fonction de la composition et le procédé utilisé

Mélange	Contenu, [% g]		Procédé	
			A	*B*
	PP	CPE	Rapport des bandes d'absorbtion	Rapport des bandes d'absorbtion
			Bande caractéristique 735 cm^{-1}	Bande caractéristique 735 cm^{-1}
Tourteau	90	10	0,09	0,10
	85	15	0,18	0,12
	80	20	0,12	0,09
Fil filé	90	10	0,12	0,08
	85	15	0,09	0,10
	80	20	0,16	0,09
Fil etiré	90	10	0,11	0,10
	85	15	0,10	0,19
	80	20	0,13	0,10
Bande	90	10		0,09
	85	15		0,15
	80	20		0,11

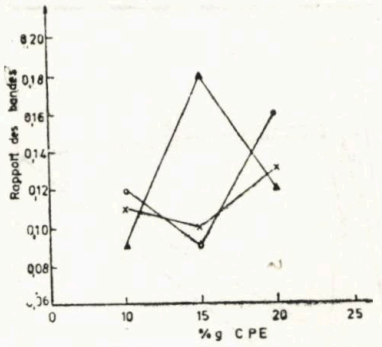


Fig. 2. — Variation du rapport des bandes d'absorbtion en fonction de la composition des mélanges de PP et CPE (le procédé *A*) : Δ — mélange tourteau ; o — mélange fil filé ; × — mélange fil étiré.

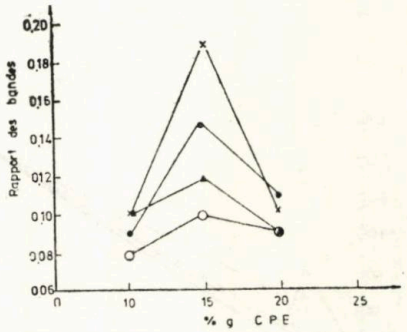


Fig. 3. — Variation de rapport des bandes d'absorbtion en fonction de la composition des mélanges de PP et CPE (le procédé *B*) ; Δ — mélange tourteau ; o — mélange fil filé ; × — mélange fil étiré ; ● — mélange bande.

2.3. L'étude thermogravimétrique

Pour calculer l'énergie apparente d'activation on a utilisé une méthode où l'on représente par voie graphique la variation de la grandeur dC/dT en fonction de C, où C — la conversion de la réaction exprimée en mg. On men-

tionne que la grandeur dC/dT est calculée à partir des valeurs initiales de la vitesse de réaction et de la température [9]. On a obtenu les valeurs E_{AA}, données dans le tableau 2 et représentées graphiquement dans la Fig. 4 (procédé *A*) et dans la Fig. 5 (procédé *B*), en fonction de la composition du mélange.

Tableau 2

Valeurs des énergies d'activation apparente des mélanges PP—CPE en fonction de la composition et le procédé utilisé

Mélange	Contenu, [% g]		Énergie d'activation apparente, E_{AA}, [KJ/mol]	
	PP	CPE	Procédé *A*	Procédé *B*
Tourteau	90	10	57,81	123,22
	85	15	94,09	116,49
	80	20	82,72	139,11
Fil filé	90	10	92,46	152,15
	85	15	100,98	112,90
	80	20	85,23	142,29
Fil etiré	90	10	72,86	119,84
	85	15	72,94	138,32
	80	20	94,76	69,18
Bande	90	10		179,11
	85	15		102,07
	80	20		137,81

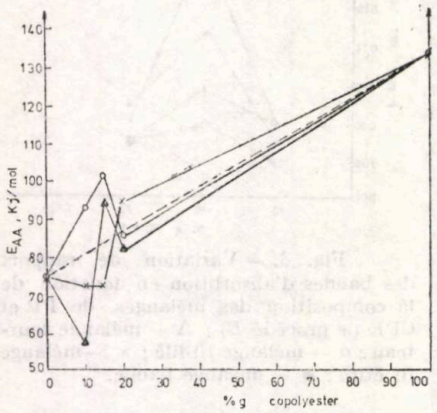


Fig. 4. — Dépendance de l'énergie apparente d'activation avec la composition des mélanges PP—CPE (le procédé *A* : Ø — composants purs ; Δ — mélange tourteau ; ∘ — mélange fil filé ; × — mélange fil étiré.

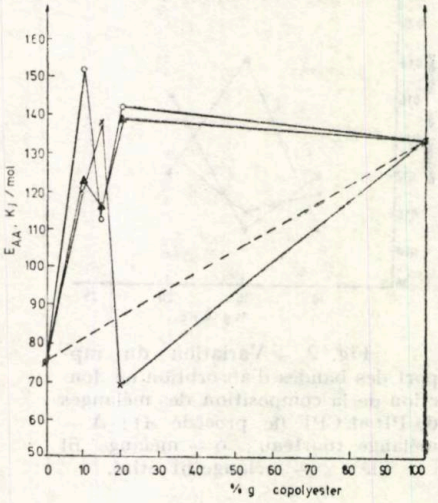


Fig. 5. — Dépendance de l'énergie apparente d'activation avec la composition des mélanges PP—CPE (le procédé *B*) : Ø — composants purs ; Δ — mélange tourteau ; ∘ — mélange fil filé × — mélange fil etiré ; ∘ — mélange bande.

On peut observer que E_{AA} varie selon le procédé d'obtention des mélanges (sa valeur étant plus basse pour le procédé A) et selon la forme de l'éprouvette (tourteau, fil filé, fil étiré).

Dans les Fig. 4 et 5 on observe des écarts positifs et négatifs des valeurs de E_{AA} par rapport à celles calculées et correspondant aux composants purs (conformément à la loi de l'additivité) — la ligne ponctuée.

Dans le cas des mélanges obtenus par le procédé A on observe dans la Fig. 4 que l'éprouvette contenant du CPE en proportion de 10%, ayant la forme de tourteau, présente un écart négatif quant à l'additivité ce qui suggère une pseudocompatibilité et une stabilité thermique basses, pendant que l'échantillon contenant du CPE en proportion de 15% (tourteau) présente un écart positif quant à l'additivité, donc un degré de compatibilité et une stabilité thermique plus élevées. On observe également que l'échantillon dont la teneur en CPE est de 15% (fil filé) présente le plus grand écart positif quant à l'additivité, donc une compatibilité et une stabilité thermique élevées.

Pour le procédé B, les écarts à l'additivité sont plus grands que pour le procédé A, la plupart étant des écarts positifs.

Il faut mentionner que l'échantillon à 20% CPE (fil étiré) présente un écart négatif ce qui suggère une pseudocompatibilité et une stabilité thermique réduites. Parmi les échantillons sous forme de bande, la plus grande valeur de E_{AA} appartient au mélange contenant du CPE en proportion de 10% (Tableau 2).

3. Conclusions

Après avoir étudié certains mélanges de compositions différentes à base de PP et de CPE, en utilisant la microscopie optique, la spectroscopie IR et l'analyse thermogravimétrique, on peut conclure que, quelque soit le procédé d'obtention, le mélange contenant du PP en proportion de 85% et du CPE en proportion de 15% présente les meilleures qualités car on réalise une dispersion fine et une meilleure adhésion entre les phases, ce qui le recomande à l'utiliser pour obtenir des fibres ayant des qualités physiques-mécaniques particulières.

Reçue le 14 mars 1983

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Physique

BIBLIOGRAPHIE

1. Vasile C., Călugăru E., Stoleriu A., Sabliovschi M., Mihai E., *Comportarea termică a polimerilor*. Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1980, 301.
2. Mochi S., Riess J., Makromol. Chem., **179**, 2569 (1978).
3. Helfand E., Polym. Prep., **15**, 276 (1973) ; J. Chem. Phys., **62**, 991 (1975).
4. Inoto M., Minoura Y., Goto K., Yabr A., Ande I., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 949 (1966).
5. Furnică D., Furnică M., Macovei V., Luchian M., Mihai E., Bul. Inst. polit. Iași, **XXVII (XXXI)**, *3—4*, s. II, 39 (1981).
6. Schneider I. A., Vasile C., Europ. Polym. J., **9**, 1063 (1973).
7. Kohler J., Riess G., Bandent A., Europ. Polym. J., **15**, 37 (1971).
8. Rudin A., Loucks D. A., Goldwasser J. M., Polym. Eng. Sci., **20 (11)**, 741 (1980).

9. Flynn J. H., Wall A., J. Res. Natn. Bur. Stand., A. Phys. and Chem., **70A**, *6*, 515 (1966).

STUDIUL COMPATIBILITĂŢII UNOR AMESTECURI DE POLIMERI

I. Polipropilenă–copoliester (PET + PG 5%) obţinute din topitură

(Rezumat)

S-au supus studiului o serie de amestecuri pe bază de polipropilenă şi copoliester (PET + PG 5%) utilizînd microscopia optică, spectroscopica IR şi analiza termogravimetrică. Pe baza rezultatelor obţinute se apreciază că amestecul avînd compoziţia 85% PP şi 15% CPE prezintă cel mai mare grad de compatibilitate şi stabilitate termică.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 661.898 ; 547.466.2

SOME COMPLEX COMBINATIONS OF Pd(II) WITH LEUCINE

BY

OLGA VICOL, NATALIA HURDUC and MIRELA PĂLIE

1. Introduction

It is well-known from the literature that the amino-acids act as chelate ligands with $-NH_2$ and $-COOH$ groups as coordinative points. Chelate complexes of Pt(II) and Pd(II) with isoleucine are also known [1].

The aim of the present paper was the preparation and the study of some new complexes of Pd(II) with leucine.

In our synthesis we used $K_2[PdCl_4]$ and DL leucine. The methods we used are adaptations to those indicated in the literature, refering to the preparation of complex combinations of Pd(II) with other aminoacids [2]...[5].

2. Experimental

2.1. $K[PdLCl_2]$

To 1 mmol $K_2[PdCl_4]$ 3...4 ml water and 1 mmol leucine were added. After mixing the solutions have been maintained in a wather bath until first crystals show up.

At room temperature an abundent separation of the product takes place within 24 hours.

After filtering and washing with water, alcohol and ether we obtained the complex in the form of yellow-orange crystals.

The chemical analysis carried on this compound, the results of which are given in Table 1, make possible the supposition that the formation of the complex takes place according to the following equation :

$$K_2[PdCl_4] + \text{leucine} \rightarrow K[PdLCl_2] + KCl + HCl.$$

2.2. $[PdL(NH_3)_2]_2[PdCl_4]$

To 1 mmol $K[PdLCl_2]$ dissolved in approximatively 4 ml water, ammonia solution 2 : 8 was added.

The mixture held in a water bath resulted in a yellow solution. Adding a calculated quantity of $K_2[PdCl_4]$ to this solution, resulted in the abundent separation of a Vanquelin type violet complex.

Table 1

Elementary Analysis of the Pd(II) Complexes with Leucine

Nr.	Complex	Pd, [%]		N, [%]		C, [%]		H, [%]	
		calculated	found	calculated	found	calculated	found	calculated	found
1	K[Pd Leucine Cl_2] $M = 347.4$	30.54	30.20 29.85	4.023	3.48 3.73	20.72	19.89 20.10	3.45	3.30 3.90
2	[Pd Leucine $(NH_3)_2]_2$ [$PdCl_4$] $M = 789$	40.46	39.95 40.30	10.64	11.26 10.80	18.25	18.33 18.09	4.56	4.02 4.22
3	*cis*-[Pd (Leucine)$_2$] $M = 366.4$	29.039	29.10 28.90	7.64	7.80 8.21	39.30	39.22 39.50	6.55	6.80 7.03
4	*trans*-[Pd(Leucine)$_2$]	29.039	28.75 28.60	7.64	8.03	39.30	40.07 39.80	6.55	6.84 6.71

Table 2

Attributions of Specific IR Bands

Leucine	K[Pd Leucine Cl_2]	[Pd Leucine $(NH_3)_2]_2$[$PdCl_4$]	*cis*-Pd(Leucine)$_2$	*trans*-[Pd(Leucine)$_2$]	Attributions of the bands
3 360 *w* 3 080	3 220 *s* 3 150	3 280 *s* 3 160 *sh*	3 250 *s* 3 180 *s*	3 360 *w* 3 190 *w*	ν_{NH_2} asym. str.
1 595 *s* 1 560 *s*	1 590 *s* 1 520 *w*	1 610 *s* 1 560 *sh*	1 620 *s* 1 600 *s* 1 560 *s*	1 610 *s* 1 560 *w*	ν_{COO^-} asym. str.
1 385 *s*	1 330 *s*	1 360 *w*	1 340 *s* 1 320 *s* 1 300 *s*	1 360 *w* 1 310 *w*	ν_{COO^-} sym. str.
835 *s* 815		840 *sh*	855 *m* 830	840 *w*	ν_{COO^-}
670 *s*	655 *w*	660 *sh*	680 *w* 660	660 *br*	ν_{COO^-}
			405 415	410 *sh* 430	
210	260	250	280	250	$\Delta\nu_{COO^-}$

s — strong ; *sh* — shoulder ; *w* — weak ; *br* — broad.

We assume following reactions to take place:

$$K[PdLCl_2]+2NH_3=[PdL(NH_3)_2]Cl+KCl$$
soluble

$$2[PdL(NH_3)_2]Cl+K_2[PdCl_4]=[PdL(NH_3)_2]_2[PdCl_4]+2KCl.$$

In order to prepare some chelates of Pd(II) with leucine, the methods of T. J. Lane and R. J. Hooper, specific to the preparation of the chelates of Pt(II) and Pd(II) with other aminoacids were used [1].

2.3. Trans-[PdL_2]

To 0.04 mol leucine 3.6 ml KOH 1M and 0.01 mol of $K_2[PdCl_4]$ were added. After heating of 70°C during 15 min., white-greenish crystals show up. They were separated by filtering and washed with cold water and alcohol :

$$K_2[PdCl_4]+2 \text{ leucine} \xrightarrow[KOH]{} trans\text{-}[PdL_2]+2HCl+2KCl.$$

2.4. Cis-[PdL_2]

To 0.025 mols of leucine, 0.005 mols of $K_2[PdCl_4]$ in a very small quantity of water were added. After heating in a water bath a yellow-cream coloured precipitate is separated and washed in warm water and alcohol :

$$K_2[PdCl_4]+2 \text{ leucine} \rightarrow cis-[PdL_2]+2HCl+2KCl.$$

The structures suggested for the complex combinations were formulated taking into account the results of the elementary analysis (Table 1).

3. Results and Discussion

The complex combinations of Pd(II) with leucine were studied by chemical and physico-chemical methods (IR spectra, differential thermal analysis).

It results from the elementary analysis that chelates [PdL_2] we prepared have the same composition but exhibit different colours and behaviours. That is the reason why we considered them to be *cis—trans* isomers.

In order to elucidate this question the Kurnakov reaction in the Volstein — Velikanova approach was performed [6], [7].

After treating the [PdL_2] chelates with HCl, [$Pd(LH)_2Cl_2$] combinations resulted.

In the Pd (II) chelates the bonds Pd—N are stronger than the Pd—O ones ; thus under the influence of the mineral acids a break of the cycle at the Pd—O band takes place, the aminoacid further occupies a single coordinative point (N).

The $-COO^-$ group is substituted by the Cl^- ion. The [PdL_2Cl_2] compounds were treated with a concentrated aqueous solution of thiouree resulting a substitution of the Cl^- ions by the new ligand.

Considering the *trans*-[PdL_2] combination and treating it as above a yellow compound $[Pd(tio)_2L_2]Cl_2$ results.

Proceeding in the same way with the *cis*-isomer a non isolating compound *cis*-$[PdL_2(tio)_2]Cl_2$ appear. Due to the strong *trans*-effect of thiouree a displacement of the leucine molecules from the coordination range of the

complex takes place and leads to a new complex $[Pd(tio)_4]Cl_2$ of a light-orange colour (Fig. 1).

The results of the chemical analysis performed on these combinations confirmed our suppositions.

In order to sit the coordination of leucine to the Pd(II) ion and confirm the proposed structures based on elementary analysis, the IR spectra of the ligand and one four new combinations we prepared were recorded. Studies on the IR Spectra have shown that by complexing, some bands are shifted as compared to those existing in the spectrum of the ligand.

This lead us to the conclusion that the ammino-acids used two coordination points. $-NH_2$ and $-COO^-$, in the formation of the complexes.

The bands corresponding to antisymmetric stretching vibrations of the $-COO^-$ group shift towards greater frequencies while the symmetric ones towards lower frequencies ; a greater $\Delta\nu_{COO^-}$ difference shows up in all new complexes as compared to the same one in the free ligand (Table 2). According to the literature this fact is due to the existence of a M—O bond in the new complexes with a strong covalent character, as expected for the Pd(II) ion, considering its place in the Irving—Williams series [8]...[11], [13], [14].

In the case of the two *cis—trans* isomers, the IR spectra of the *cis*-isomer is much more complex than that of the *trans*-isomer, wich fully agrees with the literature data [13].

In order to confirm the proposed formulations, for the complexes we prepared, the thermogravimetric analysis was also effected.

The records have been done with a MOM—Budapest derivatograph, wich allows a simultaneous recording of the TG, T, DTG and DTA curves.

In order to obtain comparable data, the same working conditions were observed, (specimen weight approx. 100 mg, air-atmosphere, reference material Al_2O_3, the same sensitivity for TG = 100 mg, DTG = 1/30, DTA = = 1/20, heating rate = 10°C /min.).

The thermogravimetric analysis confirm the proposed formulations for all compounds, as shown in Table 3.

Table 3

Thermogravimetric Characteristics of Pd(II) — Leucine Complexes

Nr.	Complex	Residue	Calculated mg	Found mg
1	K[Pd Leucine Cl_2]	PdO + KCl	40.7	42
2	[Pd Leucine $(NH_3)_2]_2PdCl_4$	PdO + $2PdCl_2$	23.3	22
3	*cis*-[Pd [Pd)(leucine)$_2$]	PdO	42.6	43
4	*trans*-[Pd(leucine)$_2$]	PdO	42.6	42

The obtained residue are PdO and PdO + $PdCl_2$ (for the Vanquelin-type salt), which are typical for such complexes [15].

As for the *cis—trans isomers* $[PdL_2]$ the thermogravimetric analysis also shows a different behaviour.

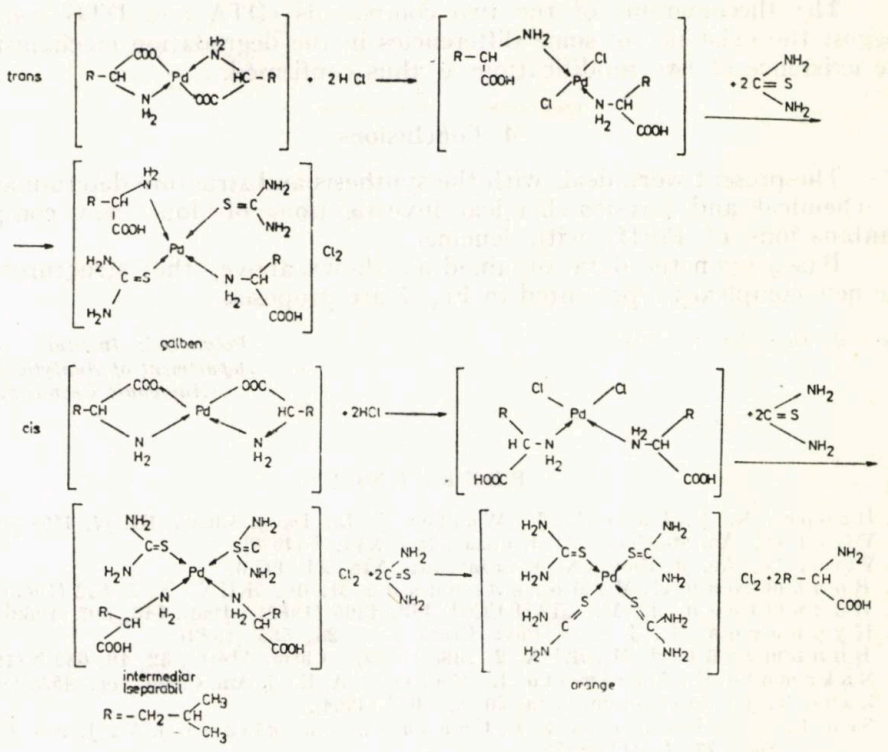


Fig. 1.— K u r n a k o v reaction for *cis—trans* combinations [Pd L_2].

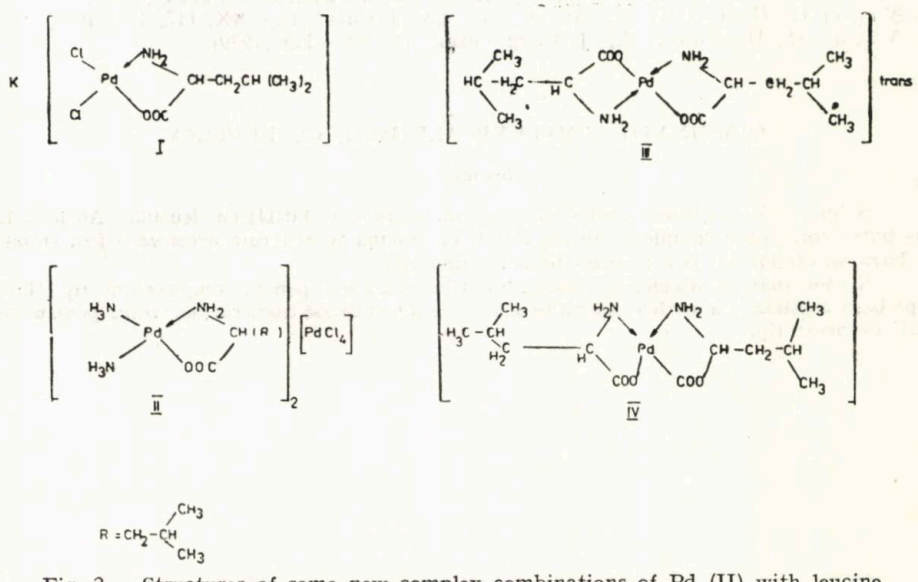


Fig. 2.— Structures of some new complex combinations of Pd (II) with leucine.

The thermograms of the two compounds (DTA and DTG curves) suggest the existence of some differencies in the degradation mechanisms ; the existence of two modifications is thus confirmed.

4. Conclusions

The present work deals with the synthesis and structure determination by chemical and physico-chemical investigations of four new complex combinations of Pd(II) with leucine.

Based upon the data, obtained as shown above, the structures of the new complexes represented in Fig. 2 are proposed.

Received, December 17, 1982

Polytechnic Institute, Jassy, Department of Analytical and Anorganic Chemistry

REFERENCES

1. Hooper R. J., Lane T. J., Walter J. L., Inorg. Chem., **III**, *11*, 1568 (1964).
2. Vicol O., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **XVI**, 7 (1970).
3. Vicol O., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **XIX**, 21 (1973).
4. Вольштейн Л. М., Могилевкина М. Ф., ЖНХ, **X**, *2*, 542 (1965).
5. Вольштеин Л. М., ДАН СССР **142**, 1305 (1962) ; Ibid., **148**, 597 (1963).
6. Курнаков И., J. Russ. Phys. Chem. Soc., **25**, 585 (1893).
7. Вольштейн Л. М., ЖНХ, **2**, 2383 (1957) ; Chem. Abstr., **52**, 19, 662 b (1958).
8. Nakamoto K., Marimoto J., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., 4528 (1961).
9. Lane T. J., Spectrochim. Acta, **20**, *6*, 1013 (1964).
10. Sen D. N., Mizushima S. I., Cunan C., Quagliano J. V., J. Am. Chem. Soc., **77**, *1*, 211 (1955).
11. Condrate C. A., J. Chem. Soc., **4**, Sect. A, 641 (1967).
12. Svatos A., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6 159 (1955).
13. Condrate R. A., Nakamoto K., J. Chem. Phys., **42**, *7*, 2591 (1965).
14. Vicol O., Hărăbor P., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **XX**, 117, 151 (1974).
15. Vicol O., Hurduc N., J. Inorg. chem., **41**, 309–315 (1979).

COMBINAŢII COMPLEXE ALE Pd(II) CU LEUCINA

(Rezumat)

Se prezintă rezultatele unui studiu asupra interacţiei Pd(II) cu leucina. Au fost izolate patru combinaţii complexe noi ale Pd(II) cu leucina şi structura acestora a fost stabilită pe baza spectrelor IR şi a analizei termogravimetrice.

S-a efectuat, de asemenea, reacţia lui Kurnakov pentru complecşii de tip $[PdL_2]$ şi pe baza acesteia şi a analizei spectrale efectuate a fost decisă isomeria *cis–trans* pentru compuşii de acest tip.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D K. 661.3

BEITRÄGE ZUM KINETISCHEN STUDIUM DER HETEROGENEN REAKTION CN^-(LÖSUNG) – O_3 (GAS) (II)

VON

GH. IONESCU, FLORICICA MATEI und AL. DUCA

1. Einführung

Geht man davon aus, daß die Reaktion CN^-(Lösung)—O_3(Gas) sachliche Perspektiven aufweist, die theoretische Grundlage von industriellen technologischen Prozeßen zur Zerstörung von Zyaniden in dieses aussergewöhnliche Gift enthaltenden Abwässern zu bilden, so stellt die Untersuchung ihrer Kinetik einen lockenden Studienbereich vor.

Die große Mehrheit der in der Fachliteratur veröffentlichten kinetischen Daten bezieht sich auf den Umsatz im heterogenen Flüßigkeit/Gas—System, einem praktisch wichtiges System. Unter solchen Bedingungen entsprechen die erhaltenen kinetischen Gleichungen verschiedenen Reaktionsordnungen, was den Reaktionsteilnehmer CN^- betrifft. Die ersten Informationen [1] zeigen, daß die Reaktionsordnung im Verhältnis zu CN^- der Wert 1/3 hat. Später stellen andere Forscher [2]...[5] für diese Teilreaktionsordnung den Wert Null fest unter der Bedingung, daß der Wert der Ionenkonzentration CN^- groß sei (z.B. $c(CN^-) > 4$ mg/l, [2], [3]). Wenn aber $c(CN^-) < 4$ mg/l, [2], [3], dann wird die Teilreaktionsordnung gleich 1. Ohne solche Konzentrationsbeschränkungen aufzuerlegen, wird in der Arbeit [6] die kinetische Gleichung gleichfalls in der Größenordnung 1 im Verhältnis zu CN^- dargestellt. Endlich setzt eine neuere Arbeit [7] den Wert 0,5 für die besprochene Reaktionsordnung fest.

Daß die vorgelegten kinetischen Daten nicht übereinstimmen hängt mit der Komplexität der Reaktion im heterogenen System zusammen. Eigentlich bilden Nullwerte oder Bruchzahlwerte für die Reaktionsordnung den Grund des Reaktionsablaufes gemäß eines Mechanismus, der rapide Zwischenstufen umfaßt [8]. Eine Hypothese oder Versuchsangaben, die solch einen Reaktionsmechanismus veranschaulichen sind in der Fachliteratur nicht angegeben. Folglich hängen die vorgebrachten kinetischen Unterschiede mit dem heterogenen Charakter der Reaktion zusammen, die im Falle von reaktanten Flüßigkeit/Gas-Phasen zwei Stufen aufweist: Diffusion des reaktanten Gases aus den Trägergasblasen in die Masse der flüßigen Phase (physikalischer Vorgang) und die eigentliche chemische Reaktion zwischen Gas und Reaktionsteilnehmer in der flüßigen Phase [9], [10]. Das Vorhandensein dieser beiden Stufen wird durch die Möglichkeit der Veränderung des kinetischen Ablaufes veranschaulicht. In Abhängigkeit vom Verhältnis der Geschwindigkeit der beiden Stufen kann sich die Reaktion enthalten: im Diffusionsbereich, im eigentlichen kinetischen Bereich oder im Übergangsbereich. Der Übergang von einem Bereich zum andern bedingt die entsprechende Veränderung der Reaktionsordnung und damit der kinetischen Formel. Diese Gleichungen können abgeleitet werden, wenn man Versuchsbedingungen wählt, die einem bestimmten Abwicklungsbereich der Reaktion spezifisch sind. Zur Durchführung der Oxydationsreaktion von Zyaniden mittels Ozon sind praktisch Bedingungen vorteilhaft, unter welchen durch kontinuierliche Durchperlung des ozonisierten Gases durch die CN^--Lösung eine konstante Ozonkonzentration gesichert wird. In diesem Fall wird die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges nur von der eigentlichen chemischen Reaktion in flüßiger Phase bestimmt (der heterogene Oxydationsvorgang vertäuft im „kinetischen Bereich") und folglich wird die kinetische Formel blaß die Konzentration des Reaktionsteilnehmers CN^- erhaben zu einer Potenz n enthalten, deren Werte von einer Gruppe Verfasser zur andern schwankt.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in flüßiger Phase von der CN^--Ionen Konzentration wird klarr veranschaulicht durch die Beseitigung des heterogenen Charakter der Oxydationsreaktion CN^-/O_3. Die Beseitigung des physikalischen Vorganges der Ozondiffusion aus dem ozonisierten Gasstrom in die Lösung wurde dadurch realisiert, daß anstatt dieses Gasstroms eine vorher bereitete Ozonlösung verwendet wurde [8]. Unter diesen Versuchsbedingungen und bei Verwendung der kinetischen Methode das „überschüssiger Komponenten" wurden die Teilreaktionsordnungen bestimmt: 1 in bezug auf Ozon und 2 gegenüber den Zyanid-Ion.

Korrekte kinetische Daten (Reaktionsordnung, spezifische Geschwindigkeit, Aktivierungsenergie) sind nötig wegen der Anwendungsperspektiven des Oxydationsvorganges mittels Ozon der mit Zyaniden verunreinigten Gewässer. Solche Daten sind vor allem für die Oxydationsreaktion von Zyaniden in Zyanat nach der Stöchiometrie $CN^- + O_3 = CNO^- + O_2$ notwendig. Die Bedeutung der Oxydation von Zyaniden bis zum Zyanat beruht darauf, daß die Zyanate cca 10^3 mal weniger giftig sind als die Zyanide [11], im Vergleiche mit den Zyaniden vernachlässigbare Oxydationsgeschwindigkeiten mit Ozon [6], [8], [12] aufweisen und bei saurer Reaktion hydrolytisch zu NH_4^+ und HCO_3^- mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit [13] und unter natürlichen Aufbewahrungsbedingungen der Abwässer zersetzbar sind.

Auf Grund der vorgebrachten Überlegungen und die von uns erhaltenen Versuchsresultate [14] in Betracht ziehend, haben wir uns in der vorliegenden Arbeit mit der Analyse der Oxidationreaktion von CN^- mittels O_3 im heterogenen Flüssigkeit/Gas-System unter den folgenden Gesichtspunkten befaßt : kinetische Formel, Einfluß des pH-Wertes, Einfluß der Temperatur, Verbrauchsausbeute des Ozons.

2. Kinetische Gesamtformel der heterogenen Reaktion CN^-(Lösung) – O_3(Gas)

In einem Oxydationsgefäß nach Abb. 1, welches eine große Berührungsfläche zwischen der Lösung mit CN^--Ionen und den O_3 enthaltenden Gasblasen ermöglicht [14] führt man eine Menge von 200 cm^3 CN^--Lösung (5.10^{-3} mol/1) ein, die aus KCN in einem Lösungsmittel bei einem gemessenen pH-Wert von 11,8 bereite wurde. Um bequem die früher beschriebenen Bestimmungsmethode [14] anwenden zu können hat das Lösungsmittel die von dieser Methode verlangte Zusammensetzung (10^{-2} M NaOH/10^{-1} M KNO_3). Der gewählte Arbeits - pH-Wert entspricht sowohl dem optimalen Bereich der untersuchten Oxydationsreaktion, als auch dem von der CN^--Bestimmungsmethode mittels einer CN^- empfindlichen Elektrode verlangten Wert.

Durch die Lösung perlte man einen ozonisierten Sauerstoffstrom mit einer konstanten Geschwindigkeit von 3 1N/h und einer konstanten Temperatur (12°C). Der aus dem Ozonisator mit einer solchen Geschwindigkeit strömende ozonisierte Sauerstoff hat einen hohen Ozongehalt ($2{,}322.10^{-3}$ mol/1N) [14]. Vergleichsweise mit einigen aus dem Schrifttum bekannte Daten [6], gewährleistet die spezifizierte Geschwindigkeit eine Gas/Flüssigkeit-Kontaktzeit, die auf eine Einheit der Flüßigkeitsschichtenstärke bezogen, um ungefähr 2,5 mal größer ist. Im zitierten Schrifttum [6] haben wir indeßen keine Information über den Ozongehalt des ozonisierten Gasstromsgefunden.

Nimmt man die spezifizierten Untersuchungsparameter in sicht, sowie auch den Umstand, daß der Reaktionsteilnehmer Ozon in der Lösung erneuert

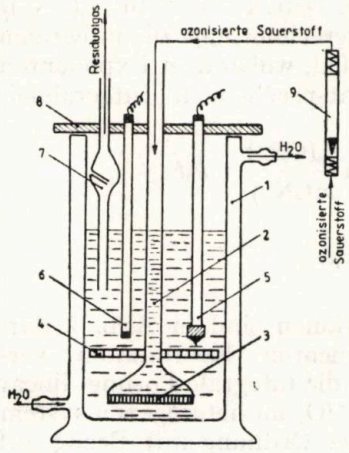


Abb. 1, — Oxydationsverrichtung im heterogenen System Flüssigkeit/Gas von CN^- und O_3: *1* — Reaktionsgefäß; *2* — Zuleitung des ozonisierten Sauerstoffs; *3* — Frittenpulverisator (Glasfilterzerstäuber); *4* — Teflonscheibe, gelöchert zur Gashomogenisierung; *5* — Referenzelektrode (Ag/ACl); *6* —CN^--empfindlichen Elektrode; *7* — Tropfensfalle; *8* — Plexiglasdeckel; *9* — Durchflußmesser (Flowmeter).

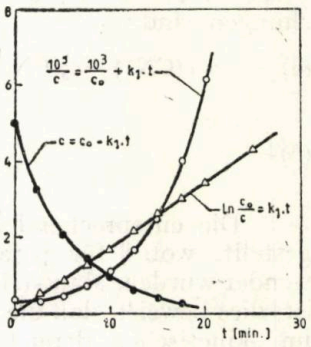


Abb. 2.— Überprüfung der Geradlinigkeit der integralen kinetischen Lösungen.

wird, so kann sein Gehalt in dieser Phase als praktisch konstant angesehen werden. Schreibt man für die Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung:

$$(1) \qquad \frac{-dc(CN^-)}{dt} = kc^m(O_3)c^n(CN^-),$$

wenn $c(O_3) = \text{konst.}$, dann folgt

$$(2) \qquad \frac{-dc(CN^-)}{dt} = k_1 c^n(CN^-); \quad k_1 = kc^m(O_3).$$

Zur Bestimmung der Teilreaktionsordnung n wurden die primaren Versuchsdaten, $c(CN^-)$ und Zeit, nach der integralen kinetischen Methode verarbeitet (Tab. 1).

Tabelle 1

Kinetische Versuchsergebnisse über die Oxydationsreaktion CN^-O_3)*

t, [Min.]	0	5,0	7,5	10	15	20	25
$-\Delta E$, [mV]	268	246	234	225	203	180	158
$10^3.c(CN^-)$, [mol/l]	5	2,1	1,33	0,94	0,40	0,16	0,07
$10^3/c(CN^-)$, $[mol/l]^{-1}$	0,2	0,47	0,75	1,06	2,67	6,17	14,5
$\ln [c_0(CN^-)/c(CN^-)]$	0	0,852	1,324	1,700	2,533	3,430	4,286

*) Die Umwandlung der Größe ΔE in $c(CN^-)$ erfolgte auf Grund der Formel aus der Arbeit [14].

In der Tabelle 1 sind die Größen $c(CN^-)$, $1/c(CN^-)$ und $\ln [c_0(CN^-)/c(CN^-)]$ bei verschiedenen Reaktionszeiten ausgerechnet, um die integralen Lösungen der kinetischen Formel (2) zu überprüfen, wobei dem Exponenten n die Werte 0 ; 1 ; 2 gegeben wurden. Die entsprechenden Integralgleichungen sind :

$$(3) \qquad c(CN^-) = c_0(CN^-) - k_1 t; \qquad (4) \qquad \ln \frac{c_0(CN^-)}{c(CN^-)} = k_1 t ;$$

$$(5) \qquad \frac{1}{c(CN^-)} = \frac{1}{c_0(CN^-)} + k_1 t.$$

Die entsprechenden Kurven dieser Funktionen sind in Abb. 2 dargestellt, wobei für jede die entsprechenden linearen Koordinaten verwendet wurden. Man stellt fest, daß nur für $n = 1$ die integrale Lösung linear ist, dies beweist, daß die Oxydationsreaktion CN^-/O_3 im heterogenen system im „kinetischen Bereich" abläuft und von erster Ordnung mit Bezug auf den Reaktionsteilnehmer CN^- ist. Gleichzeitig bestätigt die günstige Gruppierung der experimentellen Punkte um die mittlere Gerade die Annahme daß $c(O_3)$ konstant bleibt.

Im Ablaufe eines Versuches änderte sich $c(CN^-)$ in einem verhältnismäßig breiten Bereich (130...131 mg/l). Nach einigen Verfasser [2], [3] müßte sich die Reaktionsordnung in Bezug auf CN^- bei der Verringerung des Gehaltes unter 4 mg/l von 0 bis 1 ändern. Der von uns konstatierte einzige Wert 1, sei es, daß $c(CN^-)$ größer oder kleiner als 4 mg/l ist, stimmt aber mit neuern Untersuchungen überrein, die gleichfalls in Konzentrationsbereichen ausgeführt wurden den Gehalt von 4 mg/l enthalten ; dieser wurde als Grenzkonzentration für die Veränderung der Reaktionsordnung n festgestellt.

Die überprüfte kinetische Formel (4) gestattet die Berechnung praktisch bedeutsamer Größen, wie : die der Gehaltsverringerung von CN^- bis zu einem gewünschten Wert nötige Oxydationsdauer, die CN^--Konzentration nach einer gewissen Oxydationsdauer, der theoretische Ozonverbrauch.

3. Einfluss des pH-Wertes auf die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion CN^-/O_3

Der pH-Wert stellt einen bedeutenden Parameter vor, der die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung beeinflußt. Bei dieser Reaktion erhält man praktisch günstige Oxydierungszeiten bei der Verwendung von alkalinen Reaktionsmedien mit $pH \geqslant 10$. Nach einigen Angaben [2], [3] würde hingegen ein $pH > 12{,}5$ zu einem Absteigen der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Um diesen Einfluß systematisch zu analysieren, führten wir die Oxydation bei den folgenden pH-Werten durch : 7,1 ; 8,6 ; 10,2 und 11,8. Die übrigen Versuchsbedingungen hielt man bei den unter § 2 angegebenen Werten. Die primären Versuchsdaten sind in Tabelle 2 eingetragen. Die Einstellung der ersten drei pH-Werte auf den Wert 11,8 der Standardformel der CN^--Bestimmung geschah mittels NaOH-Lösung (1 mol/l).

Tabelle 2

Kinetische Daten über den Einfluss des pH-Wertes (12°C)*)

pH								
7,1			8,6			10,2		
t, [Min]	$\ln (c_0/c) - \Delta E$, [mV]		t, [Min.]	$\ln (c_0/c) - \Delta E$, [mV]		t, [Min.]	$\ln (c_0/c) - \Delta E$, [mV]	
0	0	268	0	0	268	0	0	−268
12	0,242	261	10	1,20	237	10	1,50	−229
25	0,530	254	20	2,50	204	20	3,10	−189

*) $c_0(CN^-) = 5.10^{-3}$ mol/l ; $k_1 = 3{,}53.10^{-4}\ s^{-1}$, $k_1 = 2{,}08.10^{-3}\ s^{-1}$ und $k_1 = 2{,}58.10^{-3}\ s^{-1}$.

Zu diesen drei Werten der Geschwindigkeitkonstante kommt der früher gefundene Wert von $2{,}90.10^{-3}\ s^{-1}$, bei pH = 11,8. Das Schaubild der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom pH ist in Abb. 3 dargestellt. Tatsächlich weist die Reaktionsgeschwindigkeit hohe Werte bei pH > 10 auf. Dennoch wächst die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer oberhalb dieses pH-Wertes. Zum Beispiel beträgt bei pH = 11,8 die Geschwindigkeitskonstante nur um cca. 14% mehr als bei pH = 10. Dies hat den experimentellen Vorteil, daß im Bereiche 10...12 das pH nur ungefähr eingehalten werden muß.

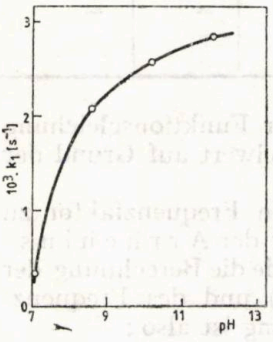


Abb. 3.— Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion vom pH-Wert.

4. Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion CN^-/O_3

Das Ozon ist ein thermodynamisch einigermaßen umbeständiges Gas. Folglich kann der Temperaturanstieg wenigstens zwei entgegengesetzte Wirkungen ausüben: die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante der Oxydationsreaktion und die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gehaltsverminderung eines der Reaktionsteilnehmer wegen seiner Zersetzung wie auch wegen der Lösligkeitsverminderung. Andererseits erhöht die Zersetzung des gelösten Ozons den Gehalt an atomaren Sauerstoff, welcher einen wirksamen Oxydanten der CN^--Ionen vorstellt. Im Endeffekt kann je nach den Versuchsbedingungen der Oxydation im heterogenen System eine der Temperaturwirkungen vorherrschen, bzw. die widersprüchlichen Wirkungen können einander anullieren. Bei der Oxydation in der homogenen Phase erläuten die veröffentlichen Angaben [8] in überzeugender Weise das Problem des Temperatureinflußes und zwar wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit Temperaturerhöhung.

Unter den in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsbedingungen, beim Ablauf der heterogenen Oxydation im „kinetischen Bereich" soll die Reaktionsgeschwindig keit mit der Temperatur ansteigen. Die experimentelle

Bestätigung dieser Behauptung würde gleichzeitig einen neuen Beweis zugunsten der bis nun erbrachten Angaben vorstellen.

Da bei großen Volumina Abwässer die Energiewirtschaft nicht für die Anwendung hoher Oxydationstemperaturen spricht, empfiehlt sich die Durchführung des Vorganges bei einer Temperatur in der Nähe der des umgebenden Milieus. Bei pH = 11,8 und $c_0(CN^-) = 4.10^{-3}$ mol/l, wobei die übrigen Bedingungen mit denen unter § 2 angeführten identisch bleiben, wurde die Oxydation bei den Temperaturen 12° ; 20° ; 24°C durchgeführt. Die Erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3

Versuchsergebnisse über den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Temperatur, [°C]								
12			20			24		
t Min.	$-\Delta E$ mV	$10^3 c(CN^-)$ mol/l	t Min.	$-\Delta E$ mV	$10^3 c(CN^-)$ mol/l	t Min.	$-\Delta E$ mV	$10^3 c(CN^-)$ mol/l
3	249	2,38	6	204	0,422	7	176	0,135
5	240	1,71	8	185	0,200	9	151	0,052
8	228	1,04	10	166	0,090	11	126	0,020
11	213	0,60	12	147	0,0444	—	—	—
15	197	0,31	—	—	—	—	—	—

Die Konzentration $c(CN^-)$ wurde auf Grund der Funktionsgleichung $\Delta E = f(c(CN^-))$ berechnet [14] ; k_1 ergab sich als Mittelwert auf Grund der Formel (4).

Um die scheinbare Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor zu bestimmen, überprüften wir vorher die Anwendbarkeit der Arrhenius-Formel (Abb. 4). Bei Befriedigung dieses Gesetzes wurde die Berechnung der scheinbaren Aktivierungsenergie ($E_a = 5{,}92.10^4$ J/mol) und des Frequenzfaktors ($A = 2{,}1.10^8$ s^{-1}) möglich. Die Funktionsgleichung ist also :

$$k_1 = 2{,}1.10^8 \exp(-59\,200/RT),\ [s^{-1}]. \tag{5}$$

Die Gl. (4) und (6) sind praktisch nützlich, da sie es gestatten, bei einer gegebenen Temperatur, die Zeit zu berechnen, bei welcher $c(CN^-)$ gleich $1/10^n$ seines Anfangswertes wird, wie auch bei einer gegebenen Zeit die Temperatur festzustellen, bei welcher sich derselbe Gehaltsabfall einstellt.

5. Ausbeute des Ozonverbrauches

Die Verwendungsausbeute von Ozon bedeutet einen Parameter der wirtschaftlichen Wirksamkeit der studierten Reaktion. Dieser Parameter ist eine komplizierte Funktion von Variablen: CN^--Konzentration, Durchsatz von ozonisiertem Gas, Reaktionsdauer, pH, Temperatur, Rauminhalt der CN^--Lösung und Kennwerte der Oxydationseinrichtung.

Wir halten einen Reihe dieser Variabeln konstant und bringen im folgenden Angaben über die Abhängigkeit der Zeitausbeute bei verschiedenen pH-Werten, $\eta = f(\text{Zeit, pH})$ und die Abhängigkeit der Zeitausbeute bei verschiedenen Temperaturwerten, $\eta = f(\text{Zeit}, t)$.

Für die Beziehung $\eta = f(\text{Zeit, pH})$ wurden die Versuchsdaten aus Tabelle 2 verwendet, die mit einigen mittels Formel (4) berechneten Daten ergänzt wurden. Die Ergebnisse wurde in Tabelle 4 eingetragen unter den Bedingungen : $V(CN^-\text{-Lösung}) = 0{,}2$ l ; $c_0(CN^-) = 5.10^{-3}$ mol/l ; $D(g) = 3$ 1N/h ; $c_0(O_3) = 2{,}322.10^{-3}$ mol/lN(g), 12°C und einer Vorrichtung, welche eine konstan, te Konzentration von Ozon in der Lösung sichern soll, eine Bedingung die zur Aufstellung der Gl. (4) auferlegt wird. Verwendet man für pH die Werte 8,6 ; 10,2 und 11,8 und für k_1 die entsprechenden Werte von $2{,}06.10^{-3}$ s^{-1} ; $2{,}58.10^{-3}$ s^{-1} und $2{,}90.10^{-3}$ s^{-1} so konnte die nachfolgende Angabentabelle zusammengestellt werden.

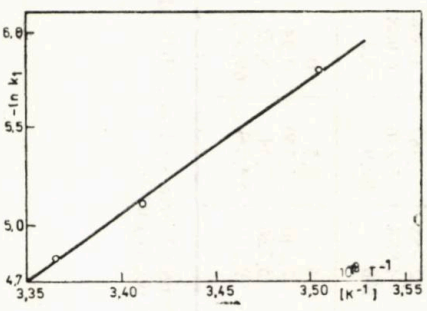


Abb. 4.— Überprüfung der Andwenbarkeit der Arrhenius Formel.

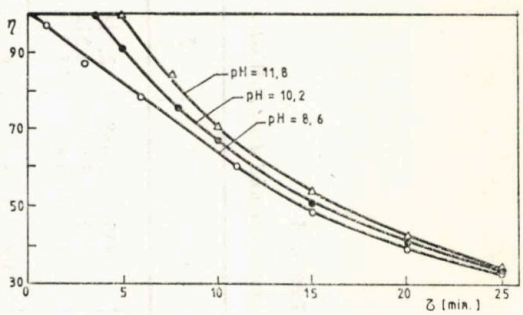


Abb. 5.— Schaubild $\eta = f$ (Zeit) bei verschiedenen pH-Werten.

Die Funktion $\eta = f$ (Zeit, pH) wird auf Abb. 5 in Form der Kurve $\eta = f(\text{Zeit})$ bei verschiedenen pH-Werten wiedergegeben.

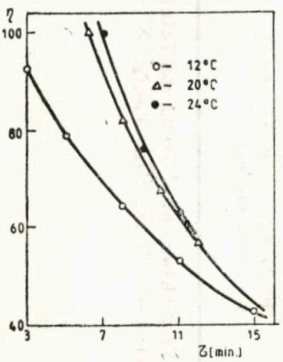


Abb. 6. — Schaubild $\eta = f$(Zeit) bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Feststellung der Zeiteinwirkung und der Temperatur auf die Ausbeute, also zur Auffindung des Schaubildes der Funktion $\eta = f(\text{Zeit}, t)$, wurden die Versuchsergebnisse aus Tabelle 3 und ebenso der Formel (4) verwendet. Diesmal bliebt das pH beim Werte 11,8 konstant, wobei die Temperatur 12° ; 20° ; 24°C beträgt. Die übrigen Bedingungen wurden bei den entsprechenden Werten der Tabelle 4 gehalten. Die Berechneten Größen sind in Tabelle 5 eingetragen.

Die Abb. 6 beschreibt die Funktion $\eta = f(\text{Zeit}, t)$ in der Form von Kurven $\eta = f(\text{Zeit})$, bei verschiedenen Temperaturen.

Es ergibt sich, daß die Verwendungsausbeute von Ozon in der Oxydationsreaktion CN^-/O_3 im Zeitablauf sich vermindert (gleichzeitig mit der

Tabelle 4

Abhängigkeit der Zeitausbeute und des pH-Wertes)*

pH	t, [Min.]	1	3	5	10	15	20	25
8,6	$10^3 c(CN^-)$, [mol/l]	4,435	3,488	2,744	1,506	0,826	0,454	0,249*)
	$10^4 \Delta n(CN^-) = n(O_3)$, [mol]	1,131	3,023	4,512	6,988	8,347	9,093	9,502
	$\eta = 10^2 n(O_3)/n_0(O_3)$	97,4	86,8	77,7	60,2*)	47,9	39,2	32,7*)
10,2	t, [Min]	3,5	5	8	10	15	20	25
	$10^3 c(CN^-)$, [mol/l]	2,958	2,362	1,506	1,116	0,527	0,249	0,118
	$10^4 \Delta n(CN^-) = n(O_3)$, [mol]	4,084	5,276	6,988	7,769	8,946	9,502	9,765
	$\eta = 10^2 n(O_3)/n_0(O_3)$	100	90,9	75,2	66,9*)	51,4	40,9*)	33,6
11,8	t, [Min.]	5	7,5	10	15	20	25	
	$10^3 c(CN^-)$, [mol/l]	2,140	1,330	0,94	0,40	0,16	0,07	
	$10^4 \Delta n(CN^-) = n(O_4)$, [mol]	5,726	7,34	8,12	9,20	9,68	9,86	
	$\eta = 10^2 n(O_3)/n_0(O_3)$	99,9*)	84,3*)	69,9*)	52,8*)	41,7*)	33,9*)	

*) Versuchswerte auf Grund von Tabelle 1 und 2; die übrigen Werte sind mit Hilfe der Gl. (4) berechnet, so z. B.: $c(CN^-) = c_0(CN^-)e^{k_1 t}$; $\Delta n(CN^-) = n(O_3) = 0{,}2[c_0(CN^-) - c(CN^-)]$; $n(O_3) = c_0(O_3)D(g)t/60$.

Tabelle 5

Abhängigkeit der Ausbeute von Zeit und Temperatur

Temp. °C	t, [Min.]	3	5	8	11	15
12	$10^3c(CN^-)$, [mol/l]	2,38	1,71	1,04	0,60	0,31
	$10^4\Delta n(CN^-) = 10^4n(O_3)$, [mol]	3,24	4,58	5,92	6,80	7,38
	$\eta = 10^2n(O_3)/n_0(O_3)$	93,0*)	78,9	63,9*)	53,2*)	42,4
	t, [Min.]	6	8	10	12	—
20	$10^3c(CN^-)$, [mol]	0,422	0,200	0,094	0,0444	—
	$10^4\Delta n(CN^-) = 10^4n(O_3)$, [mol]	7,16	7,60	7,81	7,91	—
	$\eta = 10^2n(O_1)/n_0(O_3)$	100	81,8	67,3*)	56,8	—
	t, [Min.]	7	9	11	—	—
24	$10^3c(CN^-)$, [mol/l]	0,135	0,052	0,020	—	—
	$10^4\Delta n(CN^-) = 10^4n(O_3)$, [mol]	7,73	7,89	7,96	—	—
	$\eta = 10^2n(O_3)/n_0(O_3)$	95,4	75,6	62,3	—	—

*) Versuchswerte auf Grund der Tabelle 3; die übrigen Werte wurden noch Formel (4) berechnet.

Verringerung des CN^--Gehaltes). Das Ansteigen des pH-Wertes und der Temperatur verbessern diese Ausbeute. Die Verbesserung der Ausbeute ist nur bis zu gewissen pH- und Temperatur-Werten eindrucksvoll, wie aus Abb. 3, 4 und 6 hervorgeht.

6. Schlussfolgerungen

Man stellt eine kinetische Gesamtformel für die heterogene Oxydationsreaktion CN^- (Lösung)/O_3 (Gas) unter den Bedingungen vor, unter welchen diese im „kinetischen Bereich" abläuft. Gleichzeitig wird der Einfluß des pH-Wertes und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion analysiert. Im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine Arrhenius-Formel überprüft und festgesetzt. Auf Grund von Versuchsergebnißen und festgestellten kinetischen Formeln wurde die Verwendungsausbeute von Ozon als Funktion von Zeit, pH und Temperatur berechnet.

Eingegangen am 14. Dezember 1982

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für physikalische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Khandelwal K. K., Adwances in Chem. Ser., **21**, 70 (1959).
2. Sondak N. E., Dodge B., Plating, **48**, 173 (1961).
3. Sondak N. E., Dodge B., Plating, **48**, 280 (1961).
4. Эйринг Л. В., Уч. зап. Эреванского Унив., сер. Хим., **2**, 49 (1967).
5. Матрозов В. И., Селим М. Е., Тр. НИИ-химмас, **66**, 141 (1974).
6. Балясний Г. В., Селим М. Е., Колычев В. Б., ЖПХ, **45**, 2 152 (1972).
7. Vashiharu M., J. Chem. Soc. Japan, **4**, 602 (1976).

8. Каштанов С. А., Матрозов В. Т., Степанов А. М., Трегубов Б. А., УХЖ, **44**, 1286 (1978).
9. Астарита Х., *Массопередача в химической реакций*, (aus englisch übersetzt). Изд. Химия, М., 1971, 172.
10. Данкверст П. В., *Газо-жидкостные реакции*. Изд. Химия, М., 1971, 236.
11. * * * Chem. Engng. Chem., **50**, 71 (1958).
12. Stumm W., Woker H., Fischer H., Schweiz. Zeitschr. für Hydrologie, **16**, 21 (1954).
13. Resnick J. D., Ind. Engng. Chem., **50**, 71 (1958).
14. Ionescu Gh., Matei F., Duca Al., *Beiträge zum kinetischen Studium der heterogenen Reaktion* $CN^-(Lösung)-O_3(Gas)$ (*I*). (im Druck).

CONTRIBUŢII LA STUDIUL CINETIC AL REACŢIEI ETEROGENE CN^-(SOLUŢIE)$-O_3$(GAZ) (II)

(Rezumat)

Se stabileşte o ecuaţie cinetică globală pentru reacţia de oxidare eterogenă CN^- (soluţie)$-O_3$ (gaz), în condiţiile în care aceasta se desfăşoară în „domeniul cinetic". Totodată este analizată influenţa pH-ului şi a temperaturii asupra vitezei de reacţie. În legătură cu dependenţa vitezei de reacţie de temperatură a fost verificată şi stabilită o ecuaţie de tip Arrhenius. Pe baza unor date experimentale şi a ecuaţiilor cinetice stabilite a fost calculat randamentul de utilizare a ozonului ca funcţie de timp, pH şi temperatură.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

УДК 66-932

К ВОПРОСУ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ

К. КАЛИСТРУ, КОРНЕЛИЯ ЛЕОНТЕ, СТЕЛИАН ПЕТРЕСКУ и И. САНДУ

1. Введение

В современной специальной литературе можно найти множество исследований касающихся кинетики абсорбции с последующими химическими реакциями. Эта проблема трактуется с различных позиций, из которых самыми важными являются : теория пленки фильма [1]...[8], теория описывания процесса посредством кинетического уравнения переноса массы с корректированными коэффициентами [9]...[11] и обобщение непосредственных экспериментальных данных [8], [9]. Самые известные работы трактуют процесс абсорбции с последующими химическими реакциями на основе различных микрокинетических механизмов, как : теория двойной пленки Левиса [1], теория проникновения Нигбие [7], теория обновления поверхности Данквертса и Кишиневского [12].

Наш коллектив представил целый ряд работ, где выработана теория химических процессов, позволяющая описание этих процессов на основе природы и последовательности элементарных макроскопических процессов, т.е. на основе макрокинетических механизмов.

По этой теории абсорбционные процессы с последующими химическими реакциями относятся к единому химическому процессу растворение—реакция. Ему соответствует определенный макрокинетический механизм, что позволяет математическое описание посредством кинетики химической реакции или других преобразовательных процессов [13], [14], [19].

При едином методе описания всех процессов одной технологической линии, в работе описываются абсорбционные процессы с последующими химическими реакциями на основе макрокинетического механизма, соответственно, на основе теории макрокинетического механизма.

2. Выработка моделей

В самой простой форме абсорбционный процесс с последующими химическими реакциями, соответсвенно, единый процесс растворение—реакция, представляется характерным уравнением :

$$(1) \qquad [A_2+A_2'']_n+[A_1+A_1'']_m \rightarrow [A_1'+A_1+A_1'']_m+[A_2+A_2'']_n.$$

В том случае, если растворяется только реактант A_2 макрокинетический механизм процесса может быть представлен структурой, данной на рис. 1. Благодаря этой схеме выявляются природа и порядок элементарных преобразовательных процессов, растворение реактанта (DA_2),

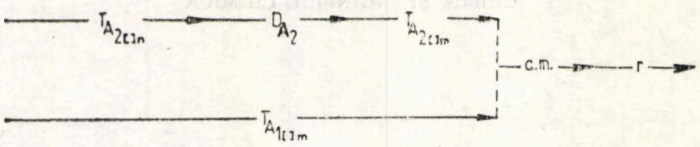


Рис. 1. — Общая структура процесса.

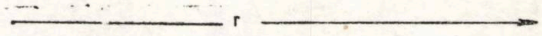


Рис. 2. — Структура процесса в случае $r_{am} \gg r_{ch}$.

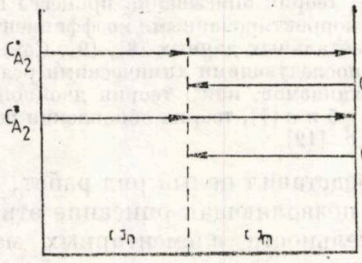


Рис. 3. — Профили концентрации реактантов св случае $r_{am} \gg r_{ch}$.

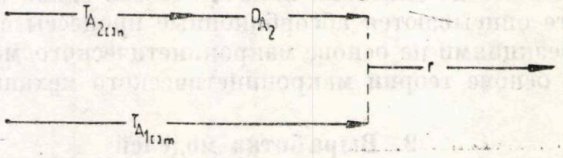


Рис. 4. — Стуктура процесса в случае $r_{am} \ll r_{ch}$, $V_{A_2} < V_{A_1}$.

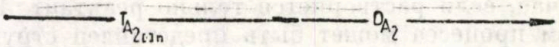


Рис. 5.— Упрощенная структура процесса в случае $r_{am} \ll r_{ch}$, $V_{A_2} < V_{A_1}$.

молекулярное перемешивание реактантов в объёмах, химическая реакция (r_{ch}) и элементарных преобразовательных процессов, перенос реактанта A_2 через фазу $n(TA_{2[]n})$ через фазу $m(TA_{2[]m})$, переход реактанта A_2 через фазу $m(TA_{1[]m})$. На основе этого общего макрокинетического механизма различаются три частичных макрокинетических механизмов, если сравнить глобальную скорость всех элементарных процессов, которые предшествуют молекулярному перемешиванию (r_{am}), со скоростью химической реакции (r_{ch}). Таким образом, когда $r_{am} \gg r_{ch}$ молекулярное перемешивание реактантов осуществляется в фазе m, в течении очень короткого промежутка времени по сравнению с временем, необходимым для развертывания всего процесса. В таком случае структурная схема всего процесса сводится к той, что представлена на рис. 2.

Таким образом, процесс может быть описан только через химическую реакцию, протекающую во всей фазе m. Пространственная концентрация реактантов, как видно из рис. 3, остается неизменной во всех фазах.

В этих условиях единый процесс растворение—реакция имеет место по макрокинетической модели химической реакции в объёме фазы m. Эта модель построена на основе формальной кинетики химической реакции и предположения, что реакция является необратимой и имеет следующую форму :

$$-r_{A_1} = k_v C^m_{A_1[]m} C^n_{A_2[]m}, \tag{2}$$

где : $C_{A_1[]m}$, $C_{A_2[]m}$ — концентрация реактантов в фазе m, k_v — постоянная скорости реакции по отношению к объёму фазы m.

Когда $r_{am} \gg r_{ch}$ молекулярное перемешивание в объёме не осуществляется, так как скорость реакции очень велика по сравнению с глобальной скоростью других элементарных процессов. Химическая реакция имеет место на поверхности, положение которой зависит от отношения скоростей процессов через которые проходит реактант $A_2(V_{A_2})$ и $A_1(V_{A_1})$. Если макрокинетический механизм глобального процесса может быть представлен на рис. 4.

Реакция протекает на поверхности контакта между двумя фазами. Определяющую роль имеют только процессы через которые проходит реактант A_2. В этом случае, процесс может развертываться по комбинированной макрокинетической модели :

$$q_{A_2} = k^*_T C_{A_2[]n}, \qquad k^*_T = \frac{1}{1/k_{T[]n} + 1/k_A}, \tag{3}$$

где : $k_{T[]n}$, k_A — коэффициент перехода через фазу n к поверхности контакта и, соответственно, постоянная процесса растворения, или по простым макрокинетическим моделям перехода или растворения.

$$q_{A_2} = k_{T[]n}(C_{A_2[]n} - C^e_{A_2[]n}) \tag{4}$$

$$q_{A_2} = k'_s C_{A_2[]n} - k''_s C^e_{A_2[]m}. \tag{5}$$

Как можно заметить и по рис. 6 изменяется только пространственная концентрация реактанта A_2 в фазе n. Если $V_{A_2} > V_{A_1}$, то общий макрокинетический механизм не изменяется, реакция имеет место на поверхности, находящейся в фазе m и параллельной с поверхностью контакта на

расстоянии x от последней. Процесс развертывается по одной макрокинетической модели, а именно, перехода реактанта A_1 на расстояние $h—x$ (h является толщиной фазы m). Пространственная концентрация только реактанта A_1 по схеме на рис. 7 снижается до нуля на расстоянии $h—x$. Макрокинетическая модель перехода A_1 через фазу m на расстоянии $h—x$ установленная на основе макрокинетического механизма [16] имеет форму :

$$-r_{A_1}=k^*(C_{A_2[]n}+kC_{A_1[]m}). \tag{6}$$

Как можно заметить модель имеет ту же форму как и та, что установлена по теории двойной пленки (фильма).

Если $V_{A_2}\approx V_{A_1}$ общий макрокинетический механизм не изменяется. Но на сей раз процесс может развертываться по комбинированной макрокинетической модели : переход A_2 через фазу n, растворение A_2 и переход A_1, через фазу m на расстоянии $h—x$.

В том случае, когда $r_{am}\approx r_{ch}$ в фазе m имеет место переход реактанта A_2 и A_1 и химическая реакция. Можно отметить два новых случая : если $V_{A_1}>r_{A_1}$ и $V_{A_2}<r_{A_2}$ пространственная концентрация остается неизменной, а C_{A_2} изменяется как на рис. 9 в зоне близкой к поверхности контакта ; если $V_{A_1}<r_{A_1}$ и $V_{A_2}>r_{A_2}$, пространственные концентрации C_{A_1} и C_{A_2} изменяются как на рис. 9 в зоне, находящейся в противоположной стороне поверхности контакта.

Толщина зон изменяется вместе с отношениями скоростей. В других случаях, когда $V_{A_1}>r_{A_1}$, $V_{A_2}>r_{A_2}$ и $V_{A_1}<r_{A_1}$, $V_{A_2}<r_{A_2}$, реакция имеет место на поверхности параллельной поверхности контакта, соответственно, по всей фазе m без изменений пространственных концентраций, т.е. случаи встречающиеся раньше.

Таким образом, в случае $r_{am}\approx r_{ch}$, макрокинетический механизм процесса может быть представлен следующей структурной схемой.

Если скорость процессов в фазе n, переход реактанта A_2 и его растворение большие, то макрокинетическая модель для случая $r_{am}\approx r_{ch}$ для $V_{A_1}>r_{A_1}$, $V_{A_2}<r_{A_2}$, так и для $V_{A_1}<r_{A_1}$, $V_{A_2}>r_{A_2}$ может быть представлен посредством фактора эффективности, определенного соотношением :

$$\xi=\frac{\text{реальная скорость процесса}}{\text{скорость процесса в случае}}. \tag{7}$$

Следовательно подходим к макрокинетической модели, представленной уравнением :

$$-r_{A_1}=k_v\xi C^m_{A_1[]}\ C^n_{A_2[]m}. \tag{8}$$

Эта макрокинетическая модель называется макрокинетическая модель—реакция, одновременная с переходом или реакция в зоне.

В том случае, когда скорости процессов в фазе n, переход реактанта A_2 и его растворение малы, то процесс будет развертываться по комбинированной макрокинетической модели перехода A_2 через фазу n к поверхности контакта, растворение и реакция одновременны с переходом.

Таким образом, было установлено, что на основе теории макрокинетического механизма единого процесса растворение—реакция возможны : макрокинетическая модель реакция по всей фазе, комбинированная макрокинетическая модель переход реактанта A_2 через фазу n к поверх-

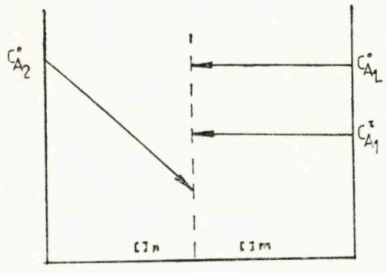


Рис. 6.— Профили концентрации реактантов в случае $r_{am} \ll r_{ch}$, $V_{A_2} \ll V_{A_1}$.

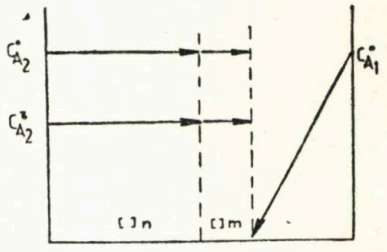


Рис. 7.— Профили концентрации реактантов в случае $r_{am} \ll r_{ch}$, $V_{A_2} \gg V_{A_1}$.

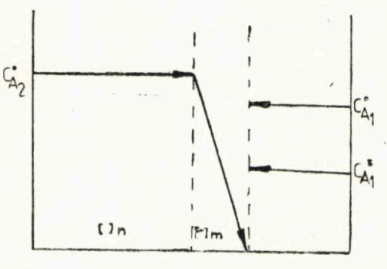


Рис. 8.— Профили концентрации реактантов в случае $r_{am} \approx r_{ch}$, $V_{A_2} > r_{A_1}$, $V_{A_2} < r_{A_2}$.

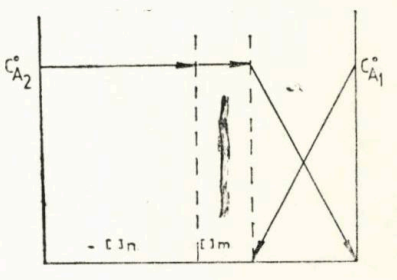


Рис. 9.— Профили концентрации реактантов в случае $r_{am} \approx r_{ch}$, $V_{A_1} < r_{A_2}$, $V_{A_2} > r_{A_2}$.

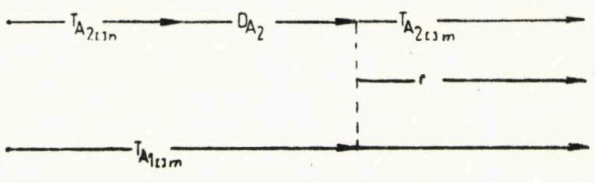


Рис. 10.— Структура процесса в случае $r_{am} \approx r_{ch}$.

ности контакта и растворение реактанта A_2 ; а также простые макрокинетические модели, макрокинетическая модель перехода реактанта A_1 через фазу m к поверхности реакции, находящейся на расстоянии x от поверхности контакта, макрокинетическая модель реакции в зоне и комбинированная макрокинетическая модель перехода реактанта, растворение и реакция в зоне.

На основе двойной пленки О. Левеншпиль представляет следующие „уравнения скорости“ : уравнение для „медленной реакции в одной фазе“, уравнение для случая „когда сопротивление газообразной фазы определяет процесс“ ; уравнение для случая, когда „реакция имеет место внутри пленки“ и три уравнения скорости, когда „массовый переход и реакция являются важными“ ; „скорость реакции большая по сравнению с переходом“ ; „величина скорости реакции средняя по сравнению с переходом“ и „скорость реакции мала по сравнению с переходом“.

Нужно отметить, что можно установить прямое соответствие между значениями, установленными на основе теории пленки и на основе макрокинетического механизма. Уравнение скорости медленной реакции в одной фазе соответствует макрокинетической модели реакции в целой фазе ; уравнение скорости для определенной устойчивости газообразной фазы соответствует макрокинетической модели перехода A_2 через фазу n, а уравнение скорости для реакции, имеющей место внутри пленки соответствует макрокинетической модели перехода реактанта A_1 на расстоянии $h—x$.

3. Выводы

1. На основе теории химических процессов был исследован процесс абсорбции с последующими химическими реакциями ввиду их моделирования.

2. Были выработаны макрокинетические механизмы и модели для единого процесса растворение—реакция, в различных условиях его развертывания.

3. Установлено, что формы уравнений скорости для абсорбции с последующими химическими реакциями, выведенные на основе теории макрокинетических механизмов соответствуют макрокинетическим моделям единого процесса растворение—реакция по теории макрокинетических механизмов. Трактовка проблемы в данной форме отвечает в большей мере необходимостям анализа промышленных процессов.

4. Общий механизм, а также упрощенные макрокинетические механизмы проверяются данными экспериментальных исследований и даже данными, интерпретированными авторами посредством теории двойной пленки. Эти данные являются проверкой правильности теории единого процесса растворение—реакция.

Обозначения

A_i — реактант ;
A_i — продукт реакции ;

A_i'' — инертный ;
T_{A_i} — переход реактанта A_i ;
D_{A_i} — растворение реактанта A_i;
r_{ch} — символ скорости химической реакции ;
r_{am} — символ скорости всех процессов в результате которых происходит молекулярное смешивание реактантов в объёме ;
k, k_s, k_T — постоянная скорости реакции, растворения и перехода массы.

Поступила 1 февраля 1982 г.

Ясский политехнический институт,
Кафедра неорганической химической технологии

ЛИТЕРАТУРА

1. Lewis W. K., Whitman W. G., Ind. Eng. Chem., **16**, 1215 (1924).
2. Hatta S. J. Soc. Chem. Ind. Japan, **31**, 210 (1928).
3. Позин М. Е., ЖПХ, **XIX**, 1 201, 1 319 (1946).
4. Белопольский А. П., ЖПХ, **XIX**, 1 185, 1 265 (1946) ; Ibid., **XX**, 331, 577, 1 133, 1 145 (1947).
5. Гольдштейн И. Р., ЖПХ, **XXI**, 82 (1948).
6. Treybal R. E., *Mass Transfer Operations*. Mc Graw-Hill, New York, 1955.
7. Кафаров В. В., ЖПХ, **XXIX**, 40 (1956) ; Ibid., **XXXI**, 706 (1958).
8. Рамм М. В., *Абсорбционные процессы в химической промышленности*. Госхимиздат, М., 1951.
9. Sherwood T. K., Pigford R. L., *Absorption and Extraction*. Vol. 2, Mc Graw-Hill, New York, 1952.
10. Perry R. H., Pigford R. L., Ind. Eng. Chem., **45**, 1247 (1953).
11. van Krevelen D. W., Hoftyzer P., Rec. trav. chim., **67**, 563 (1948) ; Chem. Eng. Sci., **2**, 145 (1953).
12. Кишиневский М. Х., ЖПХ, **XXVII**, *4*, 383 (1954).
13. Calistru C., Leonte C., L'Ind. Chim. Belge, **32**, 409 (1967).
14. Calistru C., Leonte C., Bul . Inst. polit., Iaşi, **XIV (XVIII)**, *1–2*, 221 (1968).
15. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanţelor anorganice*. EDP, Bucureşti, 1972.
16. Calistru C., Leonte C., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XVI (XX)**, *1–2*, 231 (1970).
17. Levenspiel O., *Tehnica reacţiilor în ingineria chimică*, (пер. с англ.). Ed. Tehn., Bucureşti, 1967.
18. Stancu A., Calistru C., Rev. de chimie, *4*, 349 (1979).
19. Hagiu C., Calistru C., Rev. de chimie, *4*, 352 (1981).

CONTRIBUŢII PRIVIND MODELAREA PROCESULUI DE CHEMOSORBŢIE

(Rezumat)

În literatura existentă cercetările sînt consacrate studiului cineticii absorbţiei urmată de reacţii chimice, avînd la bază diferite teorii privind mecanismul macrocinetic : teoria filmului dublu, teoria penetraţiei etc. În acest articol se discută procesul absorbţiei urmat de reacţii chimice de pe alte poziţii şi anume aceea a teoriei mecanismului macrocinetic. Sînt stabilite, în aceste condiţii, modelele macrocinetic şi matematic şi se ajunge la concluzia că marea lor majoritate coincid cu ecuaţiile de viteză găsite din mecanismul macrocinetic. Se verifică astfel teoria mecanismului macrocinetic şi se propune o descriere matematică pentru procesul de chemosorbţie.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 541 135.5 ; 661.183 ; 541.135,2

ION EXCHANGE DIAPHRAGMS USED IN ELECTROLYSIS CELLS FOR THE ELECTROLYSIS OF SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS

BY

VIORICA FILIP, I.-R. FILIP, M. NICU and SILVIA BRĂNIŞTEANU

1. Directions in the Development of Electrolysis Units

As a direct result of the development of the chemical industry with particular stress on electrochemistry, the electrochemical industry has had in view the up-dating of the existing units and the development of new technologies which can reduce energy consumption. In this direction stress has been laid on the improvement of the electrochemical process efficiencies, by intensifying the electrolysis process and by manufacturing high capacity electrolysis cells with high current density, using dimensionally stable anodes, as well as certain remodellings as concerns current distribution.

The commercial units for the production of chlorine by the electrolysis of concentrated aqueous solutions of sodium chloride in pool and solid (diaphragm) cathode cells, have followed the general tendency of the development and up-dating of the electrochemical industry. The ever higher need for chlorine in the chemical industry has led to the development of more compact electrolysis units, operating at high economical efficiency. In order to achieve these results the main factors contributing to the process economical efficiency have been taken into consideration : the unit capacity, the technical progress level and energy costs and consumption [1], [2].

Electrolysis units having a capacity of 10 000 to. chlorine per day have become common nowadays. The increase of the unit capacity has been achieved by increasing the current density and electric load of the electrolysis cells. Pool cathode electrolysis cells operating at 10... 15 KA/m^2 current density and 400...500 KA current load as well as solid cathode electrolysis cells operating at 2.4...2.7 KA/m^2 current density and 150 KA current load have already been put into operation [2]. The tendency of increasing the operating efficiency of the units has been correlated with a series of technical improvements of the electrolysis cells themselves and of the auxiliary units for supplying raw materials and electrolysis products processing. During the last fifteen years important remodellings of the electrolysis cells have been achieved. Some of the most important improvements that have led to the increase of the economical efficiency of these processes are as follows : a) graphite anodes have been replaced by dimensionally stable anodes, b) the slope angle of the cells has been increased, c) vertical decomposers are being used, d) in the mercury cells the mercury load has been cut down and dimensionally stable anodes are used, e) new and improved types of diaphragms have been devised, f) bipolar cells have been manufactured and put into operation.

Energy costs and consumption are other important factors that influence the economical efficiency of the electrochemical processes. The energy cost ratio within the production cost of chlorine and caustic soda varies between 30 to 40 per cent, function of the process applied, the type of electrolysis cell and rectifier used, and plant siting. Some of the measures that have been taken in order to reduce energy consumption are as follows : a) voltage losses have been reduced by reducing the distance among cells, b) improved types of anodes or dimensionally stable anodes are being used, c) short circuit protection systems have been installed, d) anode—cathode gap can be automatically adjusted s.o. [3], [4], [6]...[8].

Table 1 a

Technical Performances of Pool Cathode Electrolysis Cells

Cell Characteristics	Seller				
	Uhde	Krebs Kosmo	De Nora	Olim. math.	Kureha
Type	300...100	23.2...70	21 M 2	E 812	UC-26
Cathode surface area, [mp]	30	23.2	24	28.8	32
Cathode dimensions, [L×l/M]	12.3×2.4	14.4×1.61	11.4×2.1	14.8×1.94	12.3×2.0
Cell slope, [mm/M]	15	18	15	15	25
Anode material	graphite metal	graphite metal	metal	graphite metal	graphite metal
Rated load, [KA]	300	230...300	300	288	320
Current density, [KA/mp]	10...12.5	10...12	12.5	10	10
Number of anodes	180...45	144...36	42	96	60
Hg quantity per cell, [to]	cca. 3.5	2.5...2.75	2.65	3.80	3.84
Energy consumption, [KWh/to Cl_2]	3 600... 3 300	3 640... 3 300	3 400	3 350	3 420
Cell voltage at 10 KA/mp	4.55 4.25	4.60 4.25	4.45	4.30	4.30

Table 1 b

Technical Performances of Solid Cathode Cells

Cell Characteristics	Seller			
	Diamond	Hoocker	Glanor	Nippon Soda
Type	DS-85	H-2/4	V-1 144	Nisso BM-50
Number of cells per electrolyzer	1	1	11	5
Current load and number of cells, [KA]	150	80	880	300
Cell voltage, [V]	4.15	4.0	3.75	3.85
Electrolyzer voltage, [V]	—	—	41.3	19.25
Energy consumption, [KWh/to Cl_2]	3 250	3 120	2 990	3 000
Membrane useful life, [months]	12...24	6...11	15...18	8
Current density, [KA/mp]	2.74	2.45	21.9	—

The concentration of production into large industrial units, the continuous improvement of the chlorine electrochemical production processes have resulted in the manufacture of highly economical electrolysis cells. Table 1 shows the technical performances of some electrolysis cells with pool cathode (a) and solid cathode (b) [2].

The future development of either pool cathode or solid cathode processes will mainly depend on the process up-dating and its influence upon the production economics. The present tendency is to develop the membrane process which, by using dimensionally stable anodes and by improving the diaphragm performances, has become as profitable from the economical view point as the pool cathode process is. The development of solid cathode cells should have in view the increase of current density ; in this respect high capacity bipolar cells using ion exchange membrane are thought to be the best solution at present [2]. In the case of solid cathode cells, the manufacture of a long useful life membrane which is easy to recover, reliable and of superior quality, plays an important part in the development of this process. The improvement of the asbestos diaphragms and the use at industrial scale of the ion exchange membranes are the main concern of the electrochemical industry all over the world.

The first pilot plant equipped with solid cathode cells and ion exchange membrane, operating at a capacity of 4 400 to. chlorine per year, was put into operation by Asahi Glass

Co. Japan. Afterwards, many other companies such as Moruzen Oil, Du Pont, Hooker, have started to manufacture and experiment various types of ion exchange membranes. Electrolysis units equipped with ion exchange membrane cells have been put into operation mainly to test the behaviour of the ion exchange membrane and the technical performances of the cells during the electrolysis process and determine the optimum caustic soda concentration level at which evaporation costs and membrane useful life costs are most favourable [2], [9], [10].

In 1975 Asahi Glass Co. errected and put into operation an electrolysis plant using solid cathode cells and ion exchange membranes, operating at a capacity of 40 000 to. NaOH/year and having the following operating performances :

a) NaOH concentration 17.6 ... 21.0 % ;
b) Current density 5 KA/m² ;
c) Current efficiency 80.5% ;
d) Cell voltage 4.2 V ;
e) Energy consumption 3.496 KWh/to. NaOH.

Product quality is similar to that obtained with pool cathode cells and better than that obtained with asbestos diaphragm cells [10].

Since 1975 Hooker Chemical & Plastics Co, has been testing solid cathode cells with ion exchange membrane of the Hooker MX type, showing the following characteristics :

a) Operating current load 3.0 KA ;
b) Current density 3.1 KA/m² ;
c) Ion exchange membrane dimensions :
— surface area : 1.0 m² ;
— thickness 0.05...0.25 mm ;
d) Membrane useful life 2 yeais ;
e) Current efficiency 80%.

As compared to the pool cathode cells and solid cathode cells with asbestos diaphragm the ion exchange membrane cells display a series of advantages :

a) The sodium chloride weak solution discharged from the cell can be recycled after being saturated with sodium chloride (the same process is used with pool cathode cells).

b) Hydrogen free chlorine results from the anode.

c) The caustic solution is free of impurities such as : sulphates chlorates and the NaCl content is very low.

d) The caustic solution is concentrated in evaporators which are easy to operate and maintain (membrane evaporators can be used).

e) Caustic solution quality is similar to that obtained with pool cathode cells.

f) Free from mercury pollution problems.

Ion exchange membrane cells are not being used in high capacity industrial units yet, but considering their performances, the following possible development routes can be predicted [9] :

a) Replacement of pool cathode cells by connection to the same section where sodium chloride solution is prepared and by simple modifications of the electric current rectifier unit.

b) Erection of low capacity units with cells operating at high yields, which are integral part of large industrial units whose various technologies require small quantities of weak caustic solution with a low content of sodium chloride salt, or solid caustic soda which can be easily obtained in film concentration units.

c) The use on an industrial scale of cells provided with solid cathode and ion exchange membrane will much depend upon the improvement of the cell and diaphragm manufacturing techniques.

2. The Operating Principle of the Ion Exchange Membrane within the Electrolysis Cell

In the solid cathode electrolysis cell the membrane partitions the anode chamber from the cathode one, allowing the penetration of the electrolyte from the anode chamber into the cathode one when filtration membrane is used, or the penetration of the Na^+ ions from anode chamber into the cathode one when ion exchange membrane is used.

Fig. 1 shows a diagram of the operating principle of a membrane cell. In the asbestos diaphragm cells the sodium chloride solution penetrates from the anode chamber into the cathode one, from where the solution containing 10...15% NaOH and 12...14% NaCl is discharged. In the case of the ion exchange membrane a concentrated solution of natrium chloride is fed to the anode chamber, from where it is discharged as a weak solution of NaCl. Water is fed to the cathode chamber. The Na^+ ions penetrate the ion exchange membrane from the anode chamber into the cathode one and react with the OH^- ions to form caustic soda.

Fig. 1 shows an ideal ion exchange membrane ; the electric current is carried through this membrane by the Na^+ ions only, since the OH^- and Cl^- ions cannot penetrate from one chamber into the other.

During the electrolysis process, alongside with the main process represented by the Na^+ ion carrying electric current, some secondary processes may occur, as follows [11] : a) the penetration of the OH^- ions into the anode chamber ; b) diffusion of natrium chloride into the cathode chamber ; c) diffusion of the caustic solution into the anode chamber ; d) osmotic and electro-osmotic penetration of water into the cathode chamber. Fig. 2 shows a diagram of these processes.

The secondary processes play an important part in the energetic efficiency of the membrane, influencing the current efficiency. The ion exchange membranes used with solid cathode cells for the electrolysis of the natrium chloride weak solutions,

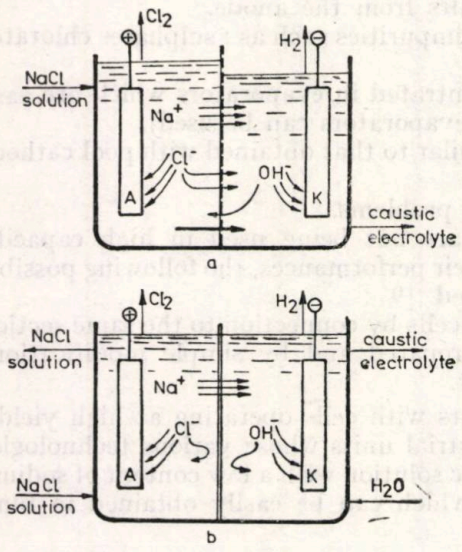


Fig. 1.— The operating principle of a diaphragm cells : *a* — asbests diaphragm ; *b* — ion exchange membrane.

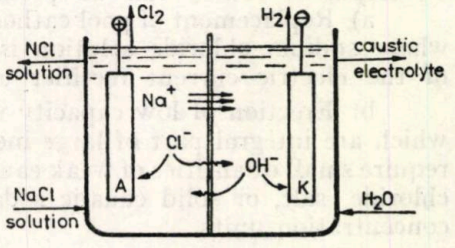


Fig. 2.— Diagram of secondary processes in an ion exchange membrane cells.

partition the anode chamber from the cathode chamber, the anolyte and catholyte flowing freely on the two faces of the membrane. The ion exchange membranes allow the penetration of the Na^+ ions from the anode chamber into the cathode one while the OH^- ions which also show a tendency to penetrate into the anode chamber are rejected.

3. Main Characteristics of Ion Exchange Membranes

The ion exchange membranes are films of 50...250 μ thickness. They can be taken as insoluble polyelectrolytes whose ionic character is due to the polar groups. In order to display a good ion exchange characteristic the membrane should contain a sufficient number of ionogene groups. Nevertheless, this number should not be too high as a tendency of disolving the product may occur, in this case. The diffusion of the ions from the electrolyte solution into the membrane mass is achieved by means of the active groups which are spatially accessible and rather hydrophilic. This wettability characteristic manifests itself by their tendency of swelling when in contact with water or electrolyte solution. A too high tendency of wettability is not desirable due to the simultaneous leaching tendency of the membrane. Net polymer based membranes display a higher swelling resistance, practically remaining insoluble. Macromolecular networks with a very compact structure show a reduced ion exchange ability, only low volume ions being able to penetrate it.

Ion exchange membranes used with solid cathode cells for the electrolysis of natrium chloride solutions should have the following main characteristics :

a) Chemical stability—the membrane should withstand the corrosive action of the wet chlorine gas, the oxidating action of the anolyte and the alcaline action of the catholyte at the operating temperature of the electrolysis process.

b) Dimensional stability — the size as well as the internal and external structure of the membrane should not alter in time.

c) High energetical efficiency — the current efficiency should be at least 90% even with a highly concentrated caustic solution, because of the low velocity at which the secondary processes take place.

d) Low electrical resistance — voltage drop in the membrane should be less than 1.0 V at high current density.

e) Long useful life.

f) Low production costs.

The characteristics of the ion exchange membranes can be modified by modifying the composition and porosity of the polymer, its ion exchange capacity, thickness a.s.o. In order to optimize their mechanical strength the membranes can be reinforced with woven or non-woven fibre, with porous materials of polyethilene, teflon, PVC, rubber, a.s.o. Very good results have been obtained with membranes made of sulphonated polymer and copolymer films for the cathione exchange, and amineted polymer and copolymer films for the anion exchange.

4. Conclusions

1. The development of the chemical industry with stress upon the petro-chemical industry has raised a series of problems for many other industrial branches which are raw material suppliers. The electro-chemical industry characterized by high energy consumptions, has undergone a series of changes as concerns specific equipment manufacture, in order to increase the process efficiency.

2. The electrolysis cells used in the electrolysis process of concentrated aqueous solutions of natrium chloride, to produce chlorine, caustic soda and hydrogen, have undergone a series of remodellings by using construction materials with a higher chemical stability to ambient factors, by using dimensionally stable anodes, by improvements brought to the diaphragms, a.s.o. In this respect the general tendency is to develop bipolar type diaphragm cells, equipped with ion exchange membranes.

3. The operating principle and main characteristics of the ion exchange membrane are presented.

Received, September 17, 1982

Polytechnic Institute, Jassy, Department of Organic and Macromolecular Chemistry and Technology

REFERENCES

1. Hass K., Chemie Ingenieur Technik (C.I.T.), **43**, *4*, 149 (1971).
2. Hass K., C.I.T., **47**, *4*, 121 (1975).
3. Strewe W., C.I.T., **43**, *4*, 152 (1971).
4. Hund H., Nottebohm H., C.I.T., **43**, *4*, 156 (1971).
5. De Nora O., C.I.T., **43**, *4*, 182 (1971).
6. Schafer R., C.I.T., **43**, *4*, 160 (1971).
7. Horst H. A., C.I.T., **43**, *4*, 164 (1971).
8. Busing W., C.I.T., **43**, *4*, 177 (1971).
9. Dahe, Sydney A., Chem. Eng., **82**, *17*, 60 (1975).
10. Iammartino N., Chem. Eng., **83**, *13*, 86 (1976).
11. Kaden H., Schwabe K., Chemische Technik, *2*, 87 (1975).

DIAFRAGME SCHIMBĂTOARE DE IONI UTILIZATE ÎN CELULELE DE ELECTROLIZĂ A SOLUŢIILOR DE CLORURĂ DE SODIU

(Rezumat)

Se tratează unele aspecte apărute în dezvoltarea industriei de fabricare a clorului prin electroliza soluţiilor apoase concentrate de clorură de sodiu, ca o necesitate în modernizarea şi dezvoltarea tehnologiilor, generată de optimizarea energetică a procedeelor.

Se analizează în special performanţele procedeului cu catod solid şi diafragmă schimbătoare de ioni, procedeu care s-a ridicat pe ansamblul fabricaţiei la randamente superioare celorlalte procedee. Se studiază rolul diafragmelor schimbătoare de ioni şi principalele caracteristici funcţionale ale acestora.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXIII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 631.183.48

NaA STABILITY IN ALKALYNE MEDIUM

BY

M. CRUCEANU, ANGELICA POPA, EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE, N. BÎLBĂ and MARIA ALEXANDROAEI

1. Introduction

Numerous papers have revealed the influence of the hydroxyl ions concentration from reactant medium on the crystallization rate and zeolitic particles size [1]...[3], on the one hand, and on the formed crystal and on the structural—adsorptive properties, on the other hand [5].

It is very necessary to study the influence of the hydroxyl ions concentration on crystallization of aluminosilicate gels in order to determine the optimal rate and time for zeolitic type crystallization. The investigations [1]...[3] pointed out that the crystallization rate of NaA zeolite depends on hydroxyl ions concentration in the reactant medium.

After the crystallization of aluminosilicate gels a suspension of zeolitic crystals in mother liquor is obtained. During the separation and conditioning operations the zeolitic powder is often subject to prolonged action of the alkalyne medium. Therefore, if they are not judiciously performed, the filtration and washing stages of the crystals cake allow a prolonged contact with the hydroxyl ions with negative consequences upon the structure and the properties of zeolites.

In order to check the industrial production of the NaA zeolite, the present paper deals with the influence of the alkalyne solution concentration and the contact time on the structural—adsorptive properties of the NaA zeolite crystals at temperatures ranging from 20° to 80°C.

2. Experimental

The NaA zeolitic powder with the molar chemical composition [6], [8] was exposed to alkalyne treatment with a solution of 5...30% NaOH at temperatures varying from 20° to 80°C using a solid/liquid ratio = 1/10. Contact time ranged from 1 to 12 hours. The experiments followed a factorial programme of 2^3, presented in Table 1.

Our experimental device [8] allowed the intermittent stirring of the samples. After filtration and washing with a constant quantity of water on filter, in vacuum, the solid samples were dried for 3 hours at 105°C.

There were studied the effects of the alkalyne treatment upon the zeolitic powders by diffraction of the X rays, spectroscopy in IR, chemical analysis of liquid and solid stage, determination of the adsorption capacity of water.

Table 1

The Factorial Programme of the Experiments

Temperature °C	20				80			
Solution concentration % NaOH	5		80		5		80	
Time, [h]	4	12	4	12	4	12	4	12
Code	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*
Zeolite type	A	A	A+HS	HS	A	A	HS	HS
SiO_2/Al_2O_3	2.02	2.05	2.01	2.00	1.98	2.02	1.98	2.00
Water adsorption, [%]	19.81	19.50	7.72	6.47	19.13	19.08	6.28	6.20

3. Experimental Results and Interpretations

The analysis by diffraction of the X rays (showed in Table 2) reveals important structural transformations of the NaA zeolite after alkalyne treatment. These transformations depend on the hydroxyl ions concentration, temperature and contact time too.

Table 2

The Vibration Bands of the Zeolitic Framework during Alkalyne Treatment

Samples							
a		*c*		*d*		*g*	
d	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*	*I*
12.29	vs	12.29	s	12.29	s	12.29	s
8.71	s	8.71	m	8.71	m	8.71	s
7.11	m	7.11	m	7.11	m	7.11	m
—	—	6.28	m	6.28	m	6.28	s
5.51	m	5.51	m	5.51	m	5.51	m
5.03	vw	—	—	—	—	—	—
4.36	vw	4.36	vw	4.36	vw	4.36	vw
4.10	m	4.107	w	4.107	w	4.107	w
3.714	m	3.714	m	3.714	m	3.714	m
—	—	3.63	vs	3.63	vs	3.63	vs
3.417	w	3.417	w	—	—	3.417	w
3.293	m	3.293	m	3.293	m	3.293	m
2.987	s	2.987	s	2.987	m	2.987	s
2.90	vw	2.90	s	2.90	s	2.90	s
—	—	2.81	m	2.81	m	2.81	m
2.754	vw	2.754	vw	—	—	2.754	vw
2.626	w	2.626	vw	—	—	2.626	vw
—	—	2.56	s	2.56	m	2.56	s
2.515	vw	2.515	vw	—	—	2.515	vw
—	—	—	—	—	—	2.37	vw
2.157	vw	—	—	—	—	—	—
2.144	vw	—	—	—	—	—	—
2.053	vw	—	—	—	—	—	—

s — strong ; vs — very strong ; m — mean ; w — weak ; vw — very weak.

In the spectrum of diffraction of X rays of the samples treated with a solution of 5% NaOH, at 20°C, do not occur modifications, unlike in the spectra of diffraction of X rays of the samples treated with solutions of 10... 30% NaOH. Several lines characteristic to the hydroxysodalite [1] appear with increasing the hydroxyl ions concentration as well as temperature. To point out the transformations in the solid stage the spectrophotometrical analysis in IR was used.

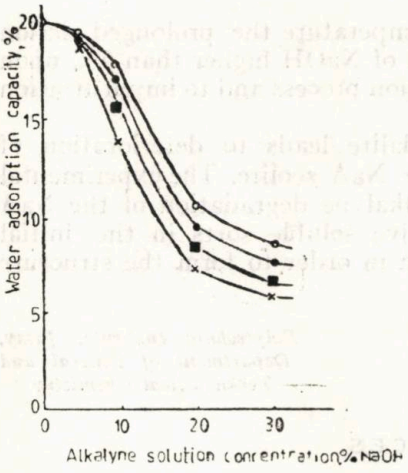


Fig. 1 — The influence of the alkalyne treatment upon the adsorption capacity for water vapours: ○ 1 hour, 20°C; ● 4 hours, 20°C; ■ 12 hours, 20°C; × 12 hours, 80°C.

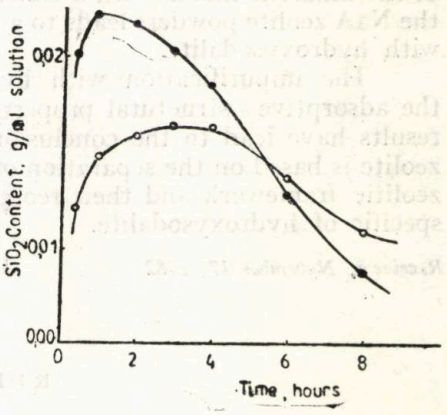


Fig. 2 — The variation of SiO_2 concentration in liquid stage during the alkalyne treatment: ○ 20% NaOH; ● 30% NaOH.

The spectrophotometrical analysis carried out upon several samples in the field of 650...2 000 cm^{-1} allowed to make obvious some transformations of the zeolitic framework due to the alkalyne treatment. In Table 2 the new vibration bands for Si—O covalent bound and Al—O covalent bound of the alkalyne treated samples are presented versus the initial product NaA. These new bands are characteristic to hydroxysodalite structure [9].

Since the adsorptive properties of the hydroxysodalite are known it had in view the adsorption capacity for water vapours to reveal the structural transformations that occured during the alkalyne treatment of the solid samples (Fig. 1). The diminishing of the adsorption capacity for water vapours is more evident at a longer contact time with alkalyne medium, at a higher temperature and at an increasing of hydroxyl ions concentration.

To point out transformations during alkalyne treatment it was necessary the chemical analysis of the liquid stage (Fig. 2). The appearance of silicium in the liquid stage reveals that the degradation of the zeolite product occurs gradually through separation of the active soluble sorts from the zeolitic framework. The structural organization of these sorts catalysed by the high concentration of the hydroxyl ions in the alkalyne medium leads to the hydroxysodalite structure.

Since hydroxysodalite does not show the adsorptive capacity and high selectivity in the sorption processes the treatment with alkalyne solutions with a NaOH concentration higher than 5% leads to the impurification of the NaA zeolite with hydroxysodalite and to the calitative depreciation of the former.

4. Conclusions

According to the contact time and temperature the prolonged action of the alkalyne media with a concentration of NaOH higher than 5% upon the NaA zeolite powders leads to a degradation process and to impurification with hydroxysodalite.

The impurification with hydroxysodalite leads to deterioration of the adsorptive—structural properties of the NaA zeolite. The experimental results have lead to the conclusion that alkalyne degradation of the NaA zeolite is based on the separation of the active soluble sorts in the initial zeolitic framework and their reorganization in order to form the structure specific of hydroxysodalite.

Received, November 17, 1982

Polytechnic Institute, Jassy, Department of General and Technological Chemistry

REFERENCES

1. Breck D. W., *Zeolite Molecular Sieve.* J. Wiley, New York, 1974, 155.
2. Subotik B., Skrtic D., Smit I., J. of Crystal Srowth, **50**, 498 (1980).
3. Kerr G. T., J. Phys. Chem. Ithaca, **70**, 1047 (1966).
4. Жданов С. П., ДАН СССР, **147**, 1 118 (1962).
5. Жданов С. П., Бундер М., ДАН СССР, **154**, 419 (1964).
6. Cruceanu M., Macovei V., Popovici E., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, **XV**, s. I, 2, 69 (1969).
7. Popovici E., Cruceanu M., Popa A., Vasile A., Alexandroaei M., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XXXI (XXXV)**, s. II, 35 (1985).
8. Popovici E., *Studiul sintezei sitelor moleculare zeolitice în prezenţa solvenţilor organici.* Ph. D. Diss., Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 1973.
9. Flanigen E. M., Khatami H. A., Szymanski H. A., *Molecular Sieves Zeolites.* ACS 101, Washington, D. C., 1971, 201.

STABILITATEA ZEOLITULUI DE TIP NaA ÎN MEDIU ALCALIN

(Rezumat)

Cu scopul de a spriijini producţia industrială a zeolitului NaA se studiază influenţa concentraţiei soluţiei bazice, a timpului de contact, la temperaturi de 20°...80°C, asupra proprietăţilor structural-adsorbtive a cristalelor de zeolit NaA.

Rezultatele experimentale conduc la concluzia că procesul de degradare alcalină a zeolitului de tip NaA se bazează pe separarea unor specii active, solubile din zeolitul iniţial şi reorganizarea acestora cu scopul de a forma o structură specifică hidroxisodalitului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 66.061.3; 633.14

THE OPTIMIZING OF THE ACTIVE PRINCIPLES EXTRACTION PROCESS FROM THE ERGOT OF RYE

BY

I. CURIEVICI, MATEI MACOVEANU, AL. TOFAN and VALERIAN NAGACEVSCHI

1. Introduction

The ergot of rye (made up of the sclereides of the *Claviceps purpurea fungus*) contains alkaloids in quantities usually ranging from 0.1 to 0.4%, sometimes even up to 0.8%.

The most important alkaloids from the ergot of rye are derivates of the lisergic acid and are divided into four main cathegories, namely, the ergotamine, the ergotoxine, the ergometrine and the clavine groups.

From a pharmaceutical point of view the principal action of these alkaloids is the ocitocical one.

The technological process for obtaining alkaloids from the ergot of rye comprises certain phases; here they are: a) the ungreasing of the ergot of rye; b) the extraction of the alkaloids; c) the concentration of the extract; d) the precipitation of the alkaloids, followed by filtering and drying.

We have studied in this paper the optimizing of the extraction phase of the alkaloids from the ergot of rye, considering the profit obtained in this phase as the optimizing criterion.

2. The Mathematical Model of the Extraction Process

The equipment, schematically represented in Fig. 1, in which the extraction of the active principles (alkaloids) from the ergot of rye is done, works continuously in equicurrent, with only one extraction stage.

We have introduced in the extraction vessel both the ergot of rye and the extraction solvent with a rate of flow, Q, [kg/h] and S, [m³/h], respectively. The initial concentration of the active principle in the plant is x_a, [kg/kg]. When going out from the separation vessel, the plant still contains a certain quantity of active principles corresponding to the concentration x, [kg/kg]. The concentration of the liquid phase at the outlet is y, [kg/kg]. The content in active principles of the extraction solvent at the inlet is $y_a = 0$, [kg/m³]. The extraction is led at a constant temperature (20°C).

The modelling of the extraction process is accomplished under the following hypotheses: a) steady-state regime; b) concentrated parameters; c) the distribution of the active substance between the two phases is an

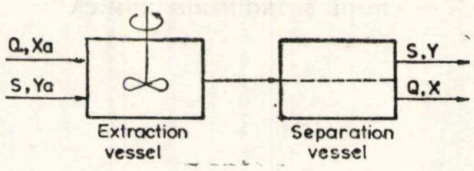


Fig. 1.— The diagram of the extraction process of the active principle from the ergot of rye.

equilibrium one ; d) the two phases are perfectly separated ; e) the moistening of the ergot of rye at the inlet and at the outlet of the installation is that cooresponding to the maximum one.

Under these hypotheses, the mathematical model will be represented by the relation between the parameters, as there are no variables.

The value which is preserved is the mass. The equation of the mass balance for the active principle on the time unit is

$$Qx_a = Qx + Sy. \tag{1}$$

Two unknown quantities, namely, x and y, appear in Eq. (1). That is why another equation is necessary ; this will be the equation describing the distribution at equilibrium of the active substance between the two phases :

$$y = f(x). \tag{2}$$

The Eqs. (1) and (2) represent the mathematical model which describe the system in the above mentioned simplifying and working hypotheses.

3. The Establishing of the Distribution Law at Equilibrium

The dried plant has been defatted with ethoxy ethane and then subjected to extraction by using the alkalized benzene as extraction solvent. The extraction has been carried out in a flask provided with a stirrer at 20°C temperature. The solvent/plant ratio has been 1 : 1 (in weight). The equilibrium has been considered as attained after 40 hours, when the concentration of the active substance in the phase of the extraction solvent has not varied anymore.

Then a volume of the extracted solvent has been pulled out and replaced by an equal volume of fresh solvent. This procedure has been repeated and the dependence between the concentrations of the active principle from the two phases has been experimentally achieved (Fig. 2).

Being too inconvenient to use a dependence in a graphical form, we have tried to establish a mathematical equation to correlate the experimental data on the basis of which the diagram from Fig. 2 has been plotted. A polynom-type dependence has been obtained by using the method of least squares.

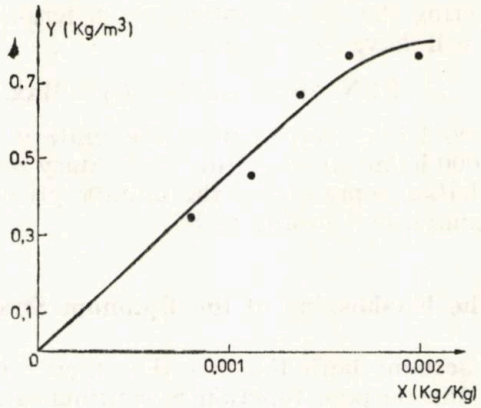


Fig. 2.— The distribution curve at equilibrium for the 20°C temperature.

The optimum degree of the polynom function of the minimum dispersion in nodes is the fourth one [1]. This is the way in which the second equation of the mathematical model describing the distribution at equilibrium between the phases has been got :

$$y = -0.0117 + 0.6453\,x - 0.6005x^2 + 0.5940x^3 - 0.1792x^4. \tag{3}$$

To obtain coefficients values easily to be used, x is expressed in g/kg in Eq. (3).

The establishing of the active principle concentration in the extraction solvent has been done by the photocolorimetrical method with the use of a standard curve.

The content in active principles of the dried plant has been found out by employing an extraction in a Soxhlet apparatus ; this extraction has been repeated until the exhaustion of the active principles in the plant has been ascertained. This is the way the value $x_a = 2.88 \times 10^{-3}$ kg/kg has been obtained.

4. The Choosing of the Decision Variables and the Construction of the Purpose Function

To establish the decision variables the choice algorithm suggested by R u d d and W a t s o n [2] has been used. We have taken into account the fact that some of the variables which appear in Eqs. (1) and (2) of the mathematical symbol have fixed values :

$$x_a = 2.8 \times 10^{-3} \text{ kg/kg}, \quad Q = 50 \text{ kg/h}.$$

On the basis of the choice algorithm, only one decision variable, namely x, has been found out.

The variation domain of the decision variable is closed :

$$0 \leqslant x \leqslant x_a.$$

When considering the chosen optimizing criterion, i.e, the profit, the purpose function will have the form :

$$\text{BEN} = (c_1 S y - c_2 S - c_3 Q) = \text{Max.}, \tag{4}$$

where : $c_1 = 210\,000$ lei/kg, representing the unitary price of the active principle ; $c_2 = 3\,000$ lei/m³, representing the unitary price of the extraction solvent ; $c_3 = 130$ lei/kg, representing the unitary price of the plant. BEN represents the accomplished profit, in lei.

5. The Establishing of the Optimum Strategy

Taking into account both the fact that there is only one decision variable and that the purpose function is continuous and unimodale, the golden section method [3], [4] can be used to find out the optimum strategy.

For different values of the decision variable, y is obtained from Eq. (2), while S is computed from Eq. (1). This is the way in which the accomplished profit can be got every time on the basis of the relation (3). The numerical data established according to the golden section method are shown in Table 1.

Table 1

The Application of the Golden Section Method to Maximize in the Profit the Studied Extraction Process

No.	x	y	S m³/h	BEN lei/h	The retained normed range
1	0.001236	0.570	0.1422	10 324	0...0.618
	0.000764	0.340	0.3112	14 786	
2	0.000472	0.215	0.5600	17 104	0...0.382
3	0.000286	0.130	0.9980	17 751	0...0.236
4	0.000180	0.070	1.9290	16 069	0.09...0.236
5	0.000360	0.165	0.7640	17 680	0.09...0.180
6	0.000250	0.115	1.1435	17 685	0.09...0.146
7	0.000224	0.100	1.3280	17 404	0.112...0.146
8	0.000266	0.125	1.0460	17 819	0.125...0.146
9	0.000276	0.127	1.0250	17 761	0.125...0.133

The optimum strategy established by the golden method section is:

$$x^* = 0.266 \times 10^{-3} \text{ kg/kg}.$$

The profit obtained under these conditions is the maximum one, namely, 17 819 lei/h. The values corresponding to the other parameters are :

$$y = 0.125 \text{ kg/m}^3, \quad S = 1.046 \text{ m}^3/\text{h}.$$

The efficiency of the extraction process, defined as the rate between the amount of the extracted active substance and the amount existing in the plant, is

$$E = \frac{Sy}{Qx_a}. \tag{5}$$

If the extraction is done in the established optimum conditions, an efficiency $E = 98\%$ can be attained.

Received, July 9, 1982

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Chemical Engineering

REFERENCES

1. Nagacevschi V., Petrilă C., *Actualitatea în informatică și conducere*· **II**, Cluj-Napoca, 1979, 10.
2. Rudd F. D., Watson C., *Strategy of Process Engineering*. J. Wiley, 1968.
3. Cuiievici I., *Optimizări în industria chimică*. EDP, Buc., 1980.
4. Smigelschi O., Woinaroschy A., *Optimizarea proceselor în industria chimică*. Ed. Tehn., Buc., 1978.

OPTIMIZAREA PROCESULUI DE EXTRACȚIE A PRINCIPIILOR ACTIVE DIN CORNUL DE SECARĂ

(Rezumat)

Cornul de secară conține alcaloizi în cantități de 0,1...0,4%$_m$, sau chiar mai mult, cei mai importanți dintre aceștia fiind unii derivați ai acidului lisergic. Una din fazele determinante ale procesului de obținere a alcaloizilor din cornul de secară, din punct de vedere al optimizării, o constituie extracția.

Se studiază optimizarea procesului de extracție a alcaloizilor din cornul de secară, folosind drept criteriu de optimizare beneficiul. Strategia optimă a fost stabilită prin metoda secțiunii de aur.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.K. 678.742 2

MODIFIZIERTES PVC MIT CHLORIERTEM POLYÄTHYLEN

MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DES FESTEN MATERIALS UND DIE ELASTISCHE KOMPONENTE DER SCHMELZE[1])

VON

VERONICA GRIGORAŞI, RADU Z. TUDOSE und MARTHA EŞANU

1. Vorwort

Das Polyvinylchlorid (PVC) ist einer der thermoplastischen Polymere, mit einem sehr weitem Anwendungsbereich [1]. Wenn man in Rücksicht nimmt daß für die Synthese des PVC können auch Grundrohstoffe wie Methangas, Salz oder pflanzliche Produkte die der alkoholischer Gärung ausgesetzt sind, angewendet werden können für die Länder die keine bedeutende Erdölrezerven zür Verfügung haben, das PVC wird ein Polymer der Perspektive mit der Chance eine je wichtigere Stelle in der Industrie und Wirtschaft aufzunehmen.

Das der Verarbeitung ausgesetzte Polymer schließt in seiner Masse Stabilisatoren, Gleitmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Füllstoffe, usw., ein und je nach diesen Zugaben ist das Fertigprodukt flexibel oder hart, transparent oder gedeckt, so daß man eine große Reihe von Gegenständen mit verschiedenen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten erreichen kann.

Obwohl dieses Polymer schon lange Zeit bekannt ist und verarbeitet wurde, sind die Eigenschaften der Schmelze dessen Polymer weniger experimentell studiert, obwohl wegen seiner thermischer Empfindlichkeit sowie auch wegen den starken Einfluß verschiedener Zusatzstoffe auf das Fließen.

All dieses rechtfertigt die Durchführung einiger gründlicher Studien betreffs der Verträglichkeit des PVC und der Mischungen auf Grund von PVC, sowohl in festen als auch wie in geschmolzenen Zustand, so wie sich das Polymer bei der Verarbeitung befindet.

In dem Aufsatz ist ein der Ergebnisse über dem Studium der Eigenschaften des mit chloriertem Polyäthylen modifiziertem PVC, zwecks [11] Erhöhung der Schlagzähigkeit des Grundpolymers, bzw., dessen Elastizität, vorgetragen. Die durchgeführten Experimente, verfolgten das elastische Verhalten des Materials, sowohl in festen als auch in geschmolzenen Zustand. Die erreichten Ergebnisse sind in der Verarbeitungstechnologie nach dem Strangpreßverfahren der Mischungen von dieser Type anwendbar.

2. Experimenteller Teil

Die experimentelle Untersuchungen wurden an zehn Mischungen, laut den Angaben der Tabelle 1 durchgeführt.

---

[1]) Vorgetragen auf der internationalen Kunstofftagung PLASTKO 81, 2—5. Juni 1981, Gottwaldow, S. R. Techechos lowakei.

Tabelle 1

Mischungen

	Z0	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
PVC S Kw 61	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Irgastab 17 M	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Loxiol G 72	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Loxiol G 40	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Chloriertes Polyäthylen (chlor36%) Type CPE 3614 DOW	—	3	6	9	12	15	18	21	24	27

Die Homogenisierung der Mischungen wurde in einem Labormischer mit helicoidalen Schaufeln durchgeführt. Das gemischte Material wurde auf einem Ko-buß Granulator nach den in Tabelle 2 aufgeführten Parametern granuliert.

Tabelle 2

Parametern beim Granulator

Parametern	Z0	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
Schneckendrehzahl, [U/Min.]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Temp. Zone I, [°C]	160	160	160	158	158	158	158	156	156	156
Temp. Zone II [°C]	170	170	170	169	169	169	169	167	167	167
Temp. Zone III [°C]	175	175	175	173	173	173	173	172	172	172

Die Mechanischen Eigenschaften der hergestellten Granulate wurden an Prüfkörper bestimmt die aus unter folgenden Bedingungen gepreßten Platten ausgestantzt wurden:

a) Granulatwalzen, nach kleben am Walzwerk · 3 Min., 160°C ;
b) Vorwärmen in der Presse . . . . . 5 Min. bei 200°C ;
c) Pressen . . . . . 7 Min. bei 200°C und 100 Kgf/cm².

Das rheologische Verhalten der Schmelze wurde auf einem Extrusiometer mit ∅ Schnecke 20 mm, Kompressionsverhältniß 1 : 3 und $L/D = 20$ untersucht. Die Temperatur der Schmelze wurde in den Positionen $11D$, $16D$ und $20D$ des Extruderzylinders gemeßen und geregelt, in den gleichen Zonen wurde auch der Druck der Schmelze (Abb. 1) gemeßen. Der Drehzahlbereich der Schnecke betrug 25...85 U/Min.

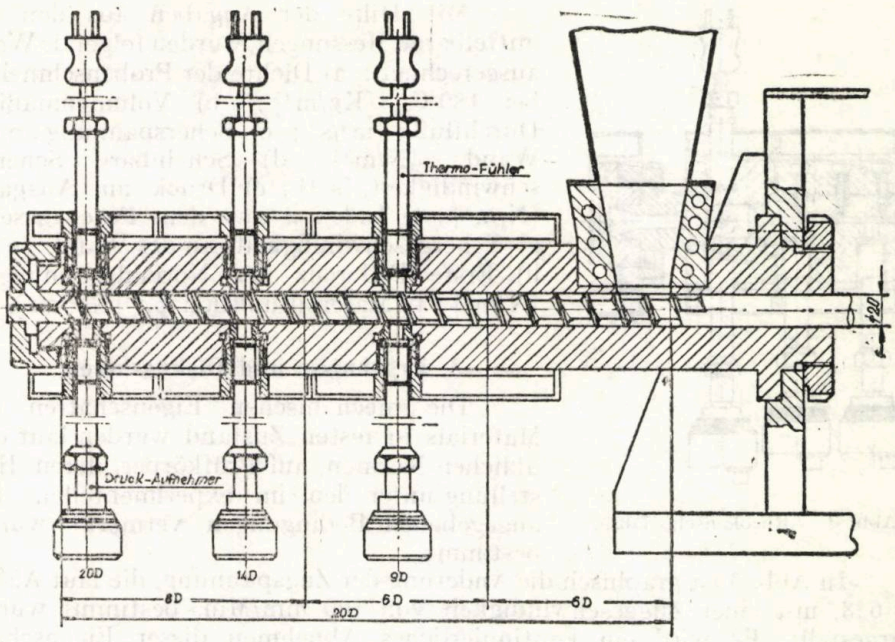


Abb. 1.— Extrusiometer.

Für die Untersuchung des rheologischen Verhalten wurde die rheologische Düse eingesetzt, die einen rechteckigen Kanal im Querschnitt von $b/h = 20/1$ mm (Abb. 2) aufweißt. Die Temperatur- und Druckfühler für die Messungen in der Zone des laminierten Fließens der Schmelze durch die Düse, befanden sich in einem Abstand von 50 mm von einem zum anderen, und 20 mm vom Düsenausgang. Das Arbeitsprogramm wurde so gewählt, daß es für ale Untersuchten Proben eine kontinuierliche und homogene Schmelze zusichert (Tabelle 3).

Tabelle 3

Parametern beim Extrusiometer

Parametern	Temperaturen, [°C]					Schneckendrehzahl
	Pos. 11*D*	Pos. 16*D*	Pos. 20*D*	Meßring	Düse	U/Min.
Arbeitsprogramm	165	172	178	180	180	25...85

Unter isothermen Bedingungen, durch Stufensteigung der Schneckendrehzahl, wurde die Durchflußmenge des Extrusiometers bzw. die Fließgeschwindigkeit der Schmelze durch den Düsenkanal und der Druck in jeder zone, geändert. Die Durchflußmenge wurde mittels Sammeln und Abwiegen des extrudierten materials bestimmt. Die gemessenen Werte waren : a) Temperatur der Schmelze, [°C] ; b) Druck der Schmelze, [N/m²] ; c) Durchflußmenge, [Kg/s] ; d) Materialdichte bei 20°C, [Kg/m³].

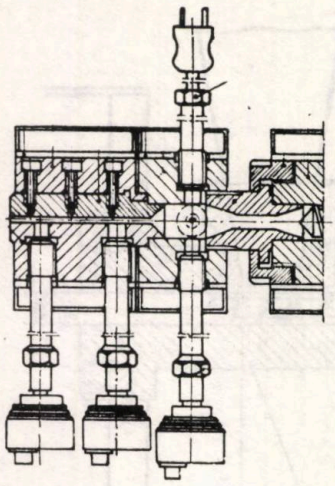


Abb. 2.— Rheologische Düse.

Mit Hilfe der Angaben aus den unmittelbaren Messungen, wurden folgende Werte ausgerechnet : a) Dichte der Probenschmelzen bei 180°C, [Kg/m³] ; b) Volumenmäßiger Durchfluß, [m³/s] ; c) Scherspannung an der Wand, [N/m²] ; d) Scheinbare Schergeschwindigkeit, [s^{-1}] ; e) Druck am Ausgang, [N/m²] ; f) Index n aus dem Potenzgesetz ; g) Schergeschwindigkeit an der Wand, [s^{-1}] ; h) Erste Differenz der Normalspannungen, [N/m²] ; i) Materialfunktion ψ_1, [Ns^2/m^2].

3. Ergebnisse und Diskussionen

Die mechanischen Eigenschaften des Materials in festen Zustand wurden laut den üblichen Normen, auf Prüfkörper, deren Herstellung unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen vermerkt wurde, bestimmt.

In Abb. 3 ist graphisch die Änderung der Zugspannung, die laut ASTM D 638, mit einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/Min. bestimmt wurde, dargestellt. Es wird ein kontinuierliches Abnehmen dieser Eigenschaft, mit Zunahme des Inhaltes von Chloriertem PE, in der Mischung festgestellt. Unter gleichen Bedingungen nimmt die Bruchdehnung (Abb. 4) und die Schlagzähigkeit ganz besonders (Abb. 5) die laut ASTM D-256 bestimmt wurde, zu.

Die bestimmte Änderung der mechanischen Kennwerte des festen Materials, je nach Inhalt von Chloriertem PE, muß sich auch am Verhalten der entsprechenden Schmelze kennbar machen. Auf Grund der von B a g l e y vorgeschlagene und von H a n [2], [4], [5], [8], [10] abgeänderte Methode, wird das Druckgefälle beim Fließen in einem Kanal laut dem Schemma aus Abb. 6 als solches betrachtet.

Im Falle der rheologischen Düse (Abb. 2), die Druckgeber $P5$ und $P6$ meßen den Druck im Teil des laminierten Fließens, also in der Zone der linearen Druckabnahme. Da der Abstand zwischen den Gebern und die Länge des Düsenkanals bekannt sind, wurde der Wert des Druckes am Kanalende P_E bestimmt (Abb. 6). Mann muß vermerken, daß die experimentellen Ergebniße, im großen Maße von der Empfindlichkeit der Geber und der Meßgeräte abhängig sind. Die Werte des so bestimmten Ausgangdruckes, je nach Inhalt von chloriertem PE in der Mischung sind in Abb. 7 dargestellt. Bei allen Umdrehungen wird die Druckzunahme am Ausgang, mit zunahme des Inhalts von CPE bemerkt, was ausdrücklich die Zunahme der elastischen Komponente der Schmelze hervorruft. Zwecks die Abänderung des Ausgangdrucks, je nach Wandschubspannung τ_p und Schergeschwindigkeit an der Wand $\dot{\gamma}_p$, hervorzubringen, wurden diese Größen mittels den bekannten [2], [5], [7], [8] Beziehungen ausgerechnet :

$$\tau_p = \left(-\frac{\partial p}{\partial z}\right)\frac{h}{2},$$

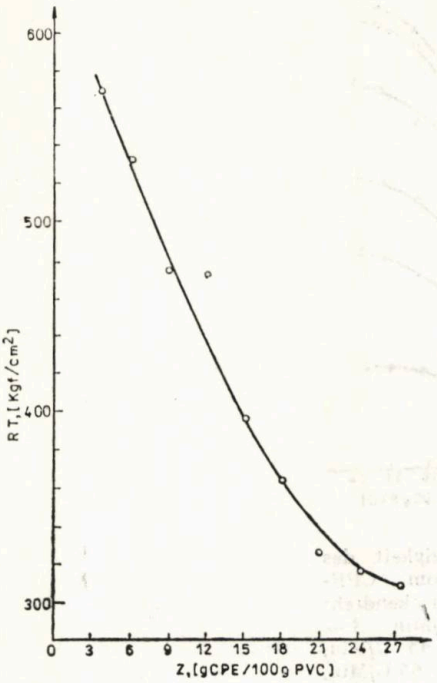


Abb. 3. — Abhängigkeit der Zugfestigkeit vom CPE-Gehalt.

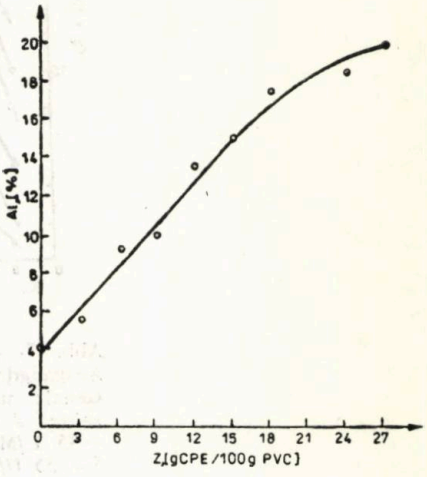


Abb. 4. — Abhängigkeit der Bruchdehnung vom CPE-Gehalt.

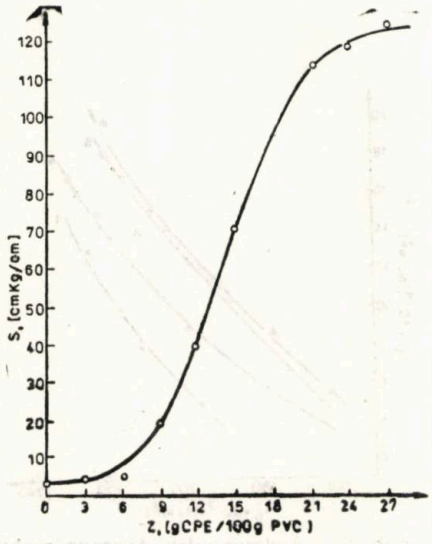


Abb. 5. — Abhängigkeit der Schlagfestigkeit vom CPE-Gehalt.

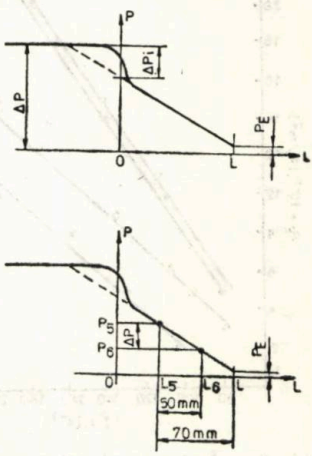


Abb. 6. — Druckabfall beim fließen der Schmelze durch einen Kanal.

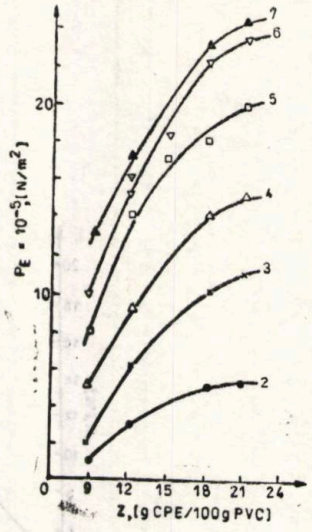


Abb. 7. — Abhängigkeit des Ausgangdrucks vom CPE-Gehalt und Schneckendrehzahl: *2* — 25 U/Min, *3* — —35 U/Min, *4* — 45 U/Min, *5* — 55 U/Min, *6* — 65 U/Min, *7* — 75 U/Min.

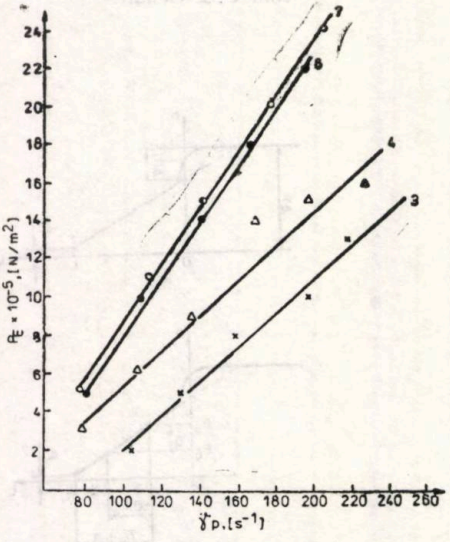
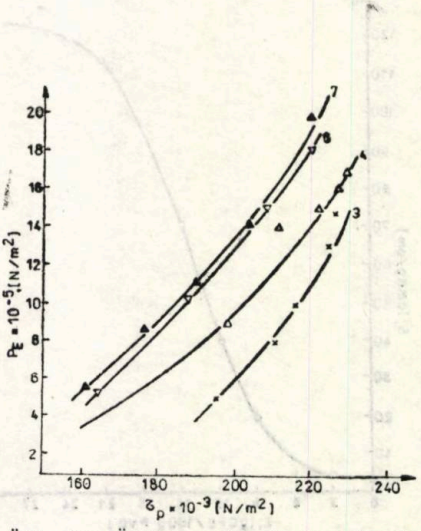


Abb. 8. — Änderung des Ausgangdrucks mit der Wandschergeschwindigkeit und CPE-Gehalt: *3* — 9 g CPE/100 g PVC; *4* — 12 g CPE/100 g PVC; *6* — 18 g CPE/100 g PVC; *7* — 21 g CPE/100 g PVC.



Äbb. 9. — Änderung des Ausgangdrucks mit der Wandscherspannung und CPE Gehalt: *3* — 9 g CPE/100 g PVC, *4* — — 12 g CPE/100 g PVC, *6* — 18 g CPE/100 g PVC, *7* — 21 g CPE/100 g PVC.

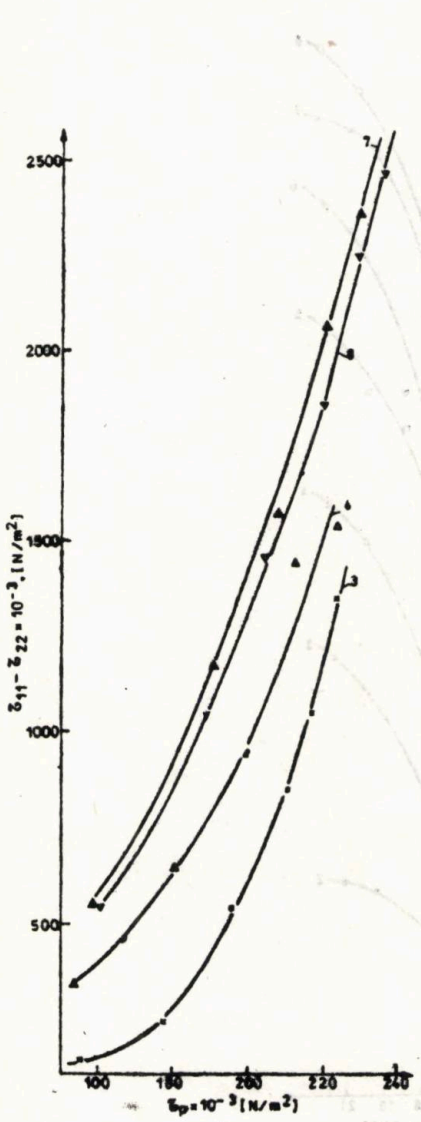


Abb. 10.— Änderung der ersten Differenz der Normalspannungen mit der Wandscherspannung und CPE-Gehalt: *3* — 9 g CPE/100 g PVC, *4* — 12 g CPE/100 g PVC, *6* — 18 g CPE/100 g PVC, *7* — 21 g CPE/100 g PVC.

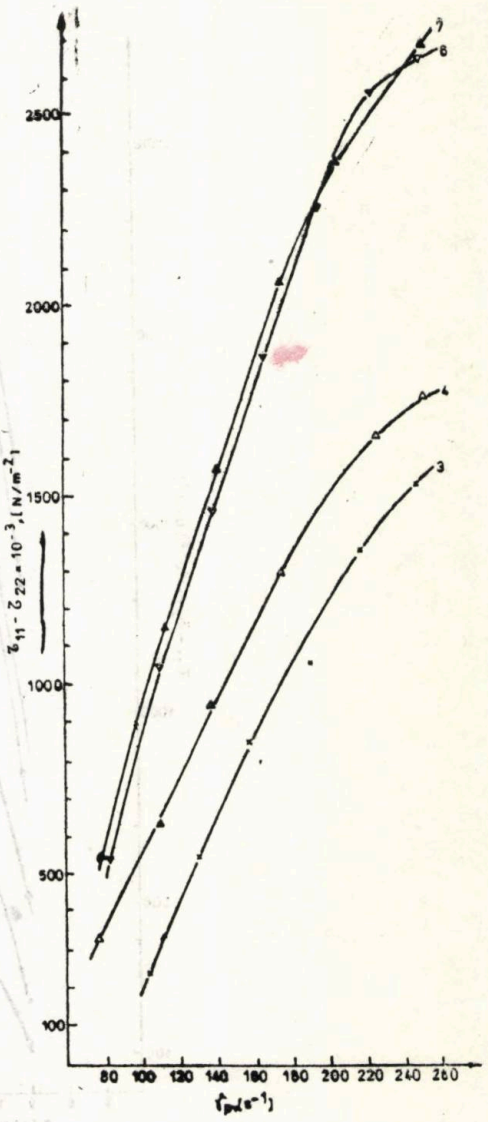


Abb. 11.— Änderung der ersten Differenz der Normalspannungen mit der Wandschergeschwindigkeit und CPE-Gehalt: *3* — 9 g CPE/100 g PVC, *4* — 12 g CPE/100 g PVC, *6* — 18 g CPE/100 g PVC, *7* — 21 g CPE/100 g PVC.

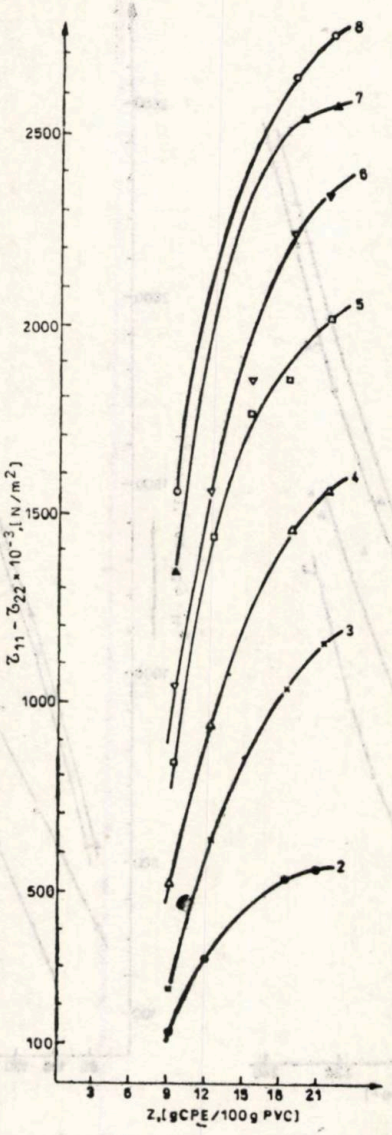


Abb. 12. — Änderung der ersten Differenz der Normalspannungen mit dem CPE-Gehalt: *2* — 25 U/Min, *3* — 35 U/Min, *4* — 45 U/Min, *5* — 55 U/Min, *6* — 65 U/Min, *7* — 75 U/Min, *8* — 85 U/Min.

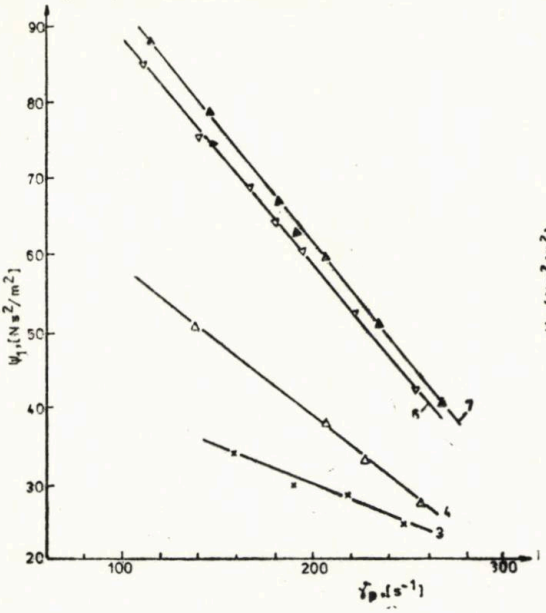


Abb. 13. — Abhängigkeit der ersten Normalspannungsfunktion von der Wandschergeschwindigkeit und CPE-Gehalt; *3* — 9 g CPE/100 g PVC, *4* — 12 g CPE/100 g PVC, *6* — 18 g CPE/100 g PVC, *7* — 21 g CPE/100 g PVC.

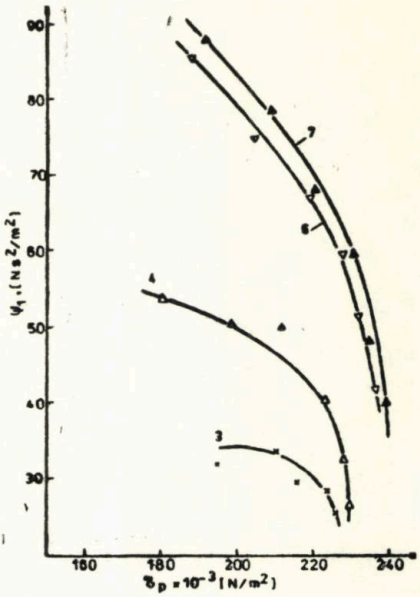


Abb. 14. — Abhängigkeit der ersten Normalspannungsfunktion von der Wandscherspannung und CPE-Gehalt; *3* — 9 g CPE/100 g PVC, *4* — 12 g CPE/100 g PVC, *6* — 18 g CPE/100 g PVC, *7* — 21 g CPE/100 g PVC.

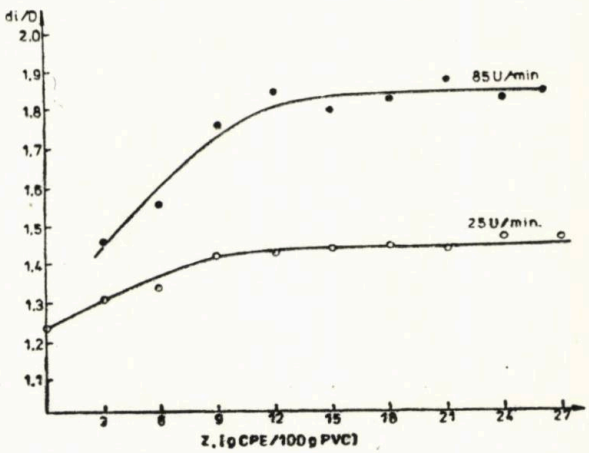
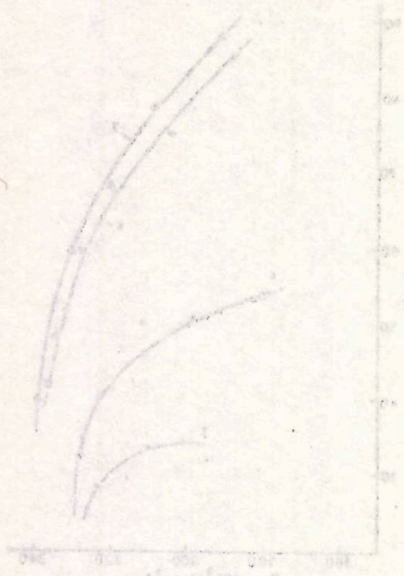
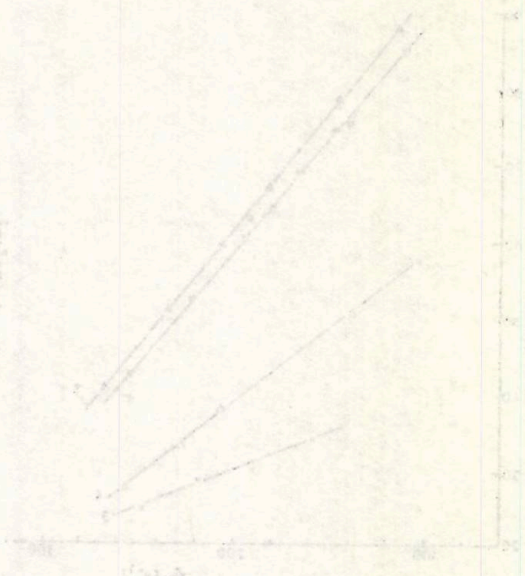
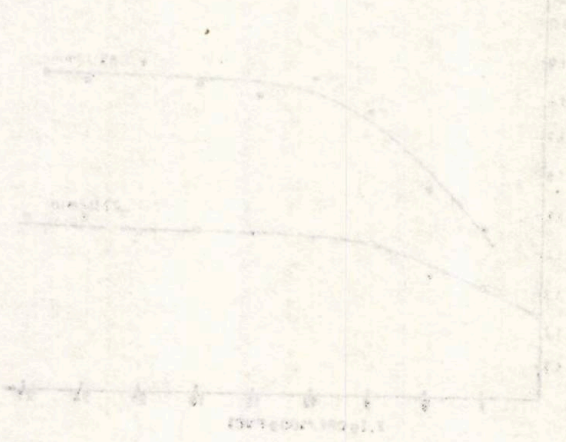


Abb. 15. — Quellung des Materialstrangs in Abhängigkeit vom CPE-Gehalt.







$$\dot{\gamma}_{ap}=\frac{6M_v}{bh^2}, \qquad n=\frac{\mathrm{d}\ln\tau_p}{\mathrm{d}\ln\dot{\gamma}_{ap}}, \qquad \dot{\gamma}_p=\frac{2n+1}{3n}\dot{\gamma}_{ap}.$$

Die erhaltenen Werte wurden graphisch dargestellt. Der Ausgangsdruck nimmt also mit der Wandschergeschwindigkeit (Abb. 8) und mit der Wandschubspannung (Abb. 9) zu.

Die experimentellen Angaben dienten gleichfalls für die Bestimmung der Werte der ersten Differenz der Normalspannungen $\tau_{11}-\tau_{22}$ laut [2] mittels der Beziehung:

$$\tau_{11}-\tau_{22}=P_E+\tau_p\left(\frac{\partial P_E}{\partial\tau_p}\right).$$

Die Ergebnisse sind graphisch in Abb. 10 je nach τ_p, in Abb. 11, je nach $\dot{\gamma}_p$ und in Abb. 12 je nach dem CPE-Inhalt dargestellt. Die Werte der ersten Differenz der Normalspannungen, $\tau_{11}-\tau_{22}$, nehmen sowohl mit dem Inhalt von CPE sowie auch mit τ_p und $\dot{\gamma}_p$ zu, was ebenfalls eine zunahme der elastischen Komponente der Schmelze hervorbringt.

Die elastische Komponente der Schmelze ist mittels zwei Materialfunktionen ψ_1 und ψ_2 laut den Beziehungen [2]:

$$\psi_1=\frac{\tau_{11}-\tau_{22}}{\dot{\gamma}^2}, \qquad \psi_2=\frac{\tau_{22}-\tau_{33}}{\dot{\gamma}^2}$$

ausgedrückt. Die Abhängigkeit der ersten Funktion der Normalspannungen ψ_1 von $\dot{\gamma}_p$ und τ_p seht aus Abb. 13 und 14 hervor.

Bemerkt wird auch der allgemeine Verlauf der Kurven ähnlich mit den aus der Literatur [2] für andere Polymere bekannte Kurven. Gleichzeitig stellt die elastische Komponente der Schmelze eine Zunahme dar, je nach Inhalt von CPE in der Mischung. Die zweite Materialfunktion, ψ_2, laut der Hypothese von W e i s s e n b e r g, wurde vernachlässigt, obwohl dieses Problem noch besprechbar ist. Praktisch, kann die elastische Komponente der Polymerschmelze auf Grund der Quellung des Materialstranges am Düsenausgang bemerkbar gemacht werden. Bei den, auf der rheologischen Düse durchgeführten Versuche, konnte man nicht eine durchführbare Meßmethode, um die Quellung des extrudierten Materialstrang zu messen, feststellen. Unter Anwendung desselben Extruders und desgleichen Temperaturprogramms, solche Messungen wurden an einem durch eine zylindrische Düse, mit ∅ 2 mm Durchmesser und $L/D=15$, stranggepreßten Profil bei einer Drehzahl von 25 und 85 U/Min. durchgeführt. Die erhaltenen Werte wurden im Abb. 15, je nach CPE-Inhalt der Mischung, dargestellt. Ursprünglich bemerkt man eine Zunahme der Quellung, die anschließend von der Tendenz gefolgt wird, ein Grenzwert zu erreichen.

4. Schlussfolgerungen

Es wurde der Einfluß von CPE-Gehalt (Chlor 36%) auf das PVC im festen und geschmolzenen Zustand untersucht. Im festen Zustand nimmt die Schlagzähigkeit des PVC über 28 mal zu, bei einer Zugabe von 9 bis 21 Teile CPE. Im geschmolzenen Zustand wurde die elastische

Komponente durch die Quellung des extrudierten Polymerstranges und durch die Berechnung der ersten Funktion der Normalspannungen ersichtlich gemacht. Mittels der beiden Methoden wurde die ausdrückliche Verstärkung der elastischen Komponente der Schmelze, mit zunahme des CPE-Gehaltes bewiesen.

Formelzeichen

b — Kanalbreite der rheologischen Düse, [mm];
h — Kanalhöhe der rheologischen Düse, [mm];
d_f/D — Quellverhältniß;
n — Index des Potenzgesetzes;
M_v — Volumenmässiger Durchfluß, [m³/s];
P_E — Druck am Kanalausgang, [N/m²];
$Z0,...,Z9$ — Symbol der Versuche;
$\dot{\gamma}_{ap}$ — Scheinbare Schergeschwindigkeit, [s⁻¹];
τ_p — Schubspannung an der Wand, [N/m²];
$\tau_{11}-\tau_{22}$ — Erste Differenz der Normalspannungen, [N/m²];
$\psi_1(\dot{\gamma})$ — Erste Funktion der Normalspannungen, [Ns²/m²];
$\psi_2(\dot{\gamma})$ — Zweite Funktion der Normalspannungen, [Ns²/m²];
$\dot{\gamma}_p$ — Schergeschwindigkeit an der Wand.

Eingegangen am 4. Mai 1982

„Moldoplast", Jassy
und
Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für chemisches
Ingenieurwesen

LITERATURVERZEICHNIS

1. Krekeler K., Wick G., *Kunststoff-Handbuch Polyvinychloride.* Vol. I, II, Carl Hanser Verlag, 1963.
2. Han C. D., *Rheology in Polymer Processing.* Academic Press, New York, 1976.
3. Bird R, B., Armstrong R. C., *Dynamics of Polymeric Liquids.* J. Wiley, New York, 1977.
4. Lodge A. S., *Elastic Liquids.* Academic Press, New York, 1964.
5. Middleman S., *The Flow of High Polymers.* Interscience, New York, 1968.
6. Le Nieve H. L., Bogue D. C., J. Appl. Polym. Sci., 12, 353 (1968).
7. Tudose R. Z., *Procese şi utilaje în industria de prelucrare a compuşilor macromoleculari.* Ed. Tehn., Buc., 1976.
8. Lenk R. S., *Rheologie der Kunststoffe.* Ed. Carl Hanser, München, 1971.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. И., *Реология полимеров.* Изд. Химия, М., 1977.
10. Plajer O., *Praktische Rheologie für Kunststoffschmelzen.* Zechner Hüthig Verlag, Wien, 1970.
11. *** *Dow CPE Resins for Impact Modification of Rigid PVC.*
12. Mc Kelvey J. M., *Polymer Processing.* John Wiley, New York, 1962.

P.V.C. MODIFICAT CU POLIETILENĂ CLORURATĂ

Proprietăţile fizico-mecanice şi componenta elastică a topiturilor

(Rezumat)

Se prezintă rezultatele studiilor experimentale privind influenţa conţinutului de polietilenă clorurată (clor 36%) asupra elasticităţii şi a caracteristicilor fizico-mecanice ale policlorurii de vinil suspensie.

Se urmăreşte modificarea elasticităţii topiturii în funcţie de condiţiile de extrudere, pe un extruder de laborator şi se compară aceste date cu caracteristicile fizico-mecanice ale materialului respectiv în stare solidă.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C.D. 62.05

DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR DANS UNE CASCADE DE RÉACTEURS AGITÉS

PAR

MOKRANE FOURAR et GH. CRISTIAN

1. Introduction

Pour caractériser l'écoulement dans les opérations de transfert de masse, deux modèles idéaux ont eté introduits : l'écoulement parfaitement agité et l'écoulement piston. Partant de ces modèles, des équations pour le dimensionnement des réacteurs ideaux ont été obtenues. Dans le réacteur réel, le profil de vitesse ne peut être connu avec exactitude à cause des anomalies qui apparaissent dans l'écoulement à savoir : court-circuits et zones stagnantes. L'existence de ces anomalies a comme conséquence un séjour différent des éléments de fluide dans le réacteur. Dans ce cas on a recours, en absence des réaction chimiques, à la détermination des temps de séjour selon la méthode signal—réponse et à l'identification d'un modèle mathématique pour l'écoulement. Le modèle mathématique y compris l'équation cinétique sont utilisés pour représenter le réacteur réel.

Dans la littérature [1]...[7] on rencontre une série d'études concernant la détermination des temps de séjour dans les réacteurs ou dans les cascades de réacteurs agités ainsi que sur l'élaboration des modèles mathématiques d'écoulement.

Les modèles proposés pour un écoulement non idéal peuvent être classés suivant deux groupes principaux : les modèles de dispersion qui reproduisent l'écoulement dans les réacteurs tubulaires et les modéles de recirculation qui représentent le même phénomène dans les réacteurs parfaitement agités.

La forme des courbes de distribution des temps de séjour du fluide dans le réacteur est déterminée expérimentalement par la méthode des traceurs. On applique à l'aide du traceur une certaine stimulation à l'entrée du réacteur, d'une telle manière que le régime d'écoulement ne soit pas perturbé et on examine sa réponse dans le courant de sortie en fonction du temps. Comme traceur on utilise une substance radioactive, un colorant ou toute substance ayant les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, mais decelable par une propriété physique caractéristique telle que la conductibilité électrique, thermique, etc. Les courbes réponses se caractérisent par les fonctions $I(t)$ et $E(t)$ qui représentent respectivement l'âge interne et externe des volumes élémentaires de fluide dans le réacteur. De même, selon le mode d'injection du traceur, on distingue la courbe F et la courbe C ; la courbe C est une réponse à une injection impulsion, la courbe F représente la courbe réponse à une injection échelon.

Dans ce qui suit on présente les résultats expérimentaux quant à la distribution des temps de séjour dans une cascade de réacteurs agités suivant les deux modes d'injections. En outre on examine les influences du débit d'alimentation et du mélangeage sur le temps de séjour moyen des éléments du fluide et sur les volumes morts dans les réacteurs.

2. Partie expérimentale

2.1. Description de l'appareillage

Les expériences ont été réalisées sur une cascade de cinq réacteurs agités (Fig. 1). Chaque réacteur est un cylindre en plexiglas de diamètre 30 cm et de hauteur 40 cm. Le volume occupé par le liquide dans chaque réacteur est pris égal à 21 l pour avoir $H = D$, dans le but de minimiser les zones stagnantes. À l'intérieur, à une distance de 5 cm du fond chaque réacteur, quatre chicanes perpendiculaires entre elles sont disposées.

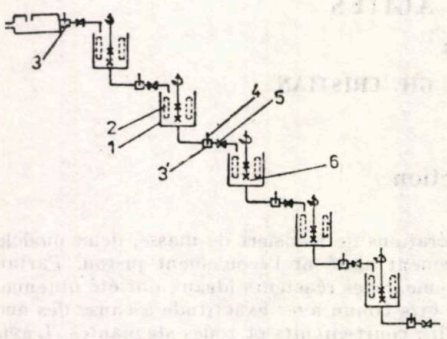


Fig. 1.— Schéma global de l'installation; *1* — réacteur ; *2* — chicane; *3* — cellule d'entrée ; *4* — sonde conductimétrique ; *3* — cellule de sortie ; *5* — vanne ; *6* — hélices d'agitation.

L'agitation du liquide à l'intérieur de chaque réacteur est assurée au moyen de deux hélices marines à quatre ailes chacune fixées sur une tige en acier inox filetée pour pouvoir régler la distance entre les hélices.

À l'entrée du premier réacteur, une cellule d'un type spécial a été placée. Elle est constituée de deux parties et comporte deux entrées et une seule sortie. La première partie est une chambre de prémélangeage de volume égal à 0,4 l, la deuxième est un canal de mesure où est placée une sonde conductimétrique. La chambre de prémélangeage a pour but d'homogénéiser le mélange à l'entrée de la cascade de réacteurs.

À la sortie de chaque réacteur sont placées successivement une cellule cylindrique portant une sonde conductimetrique et une vanne qui permet de régler la hauteur de liquide.

Pour la mesure des débits d'alimentation en eau et en traceur des rotamètres ont été prévus.

2.2. Technique de travail

On commence d'abord par stabiliser le niveau de liquide dans les cinq réacteurs. Cette opération, pour obtenir le régime stationnaire, peut durer au plus trente minutes. On met les moteurs en marche et on introduit le traceur. Nous avons choisi comme traceur une solution de hydroxyde de potassium qui est un electrolyte fort, ce qui nous a permis de travailler avec une grande sensibilité. Au même moment où le traceur est introduit dans la cascade, on déclenche simultanément les enregistreurs d'entrée et de sortie et le chronomètre. Durant toute cette operation on surveille le niveau dans les réacteurs et la marche de l'enregistreur.

Dès que l'on atteint le régime permanent, qui se traduit sur le graphique de l'enregistreur de sortie par un palier, on ferme la vanne d'entrée du traceur et on commence à enregistrer la purge. On arrête l'enregistreur quand la

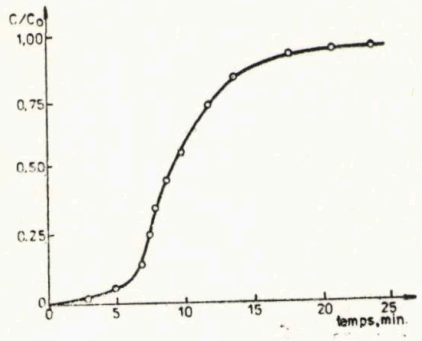


Fig. 2. — Courbe réponse à une injection échelon du traceur pour un débit d'alimentation de 11 l/min.

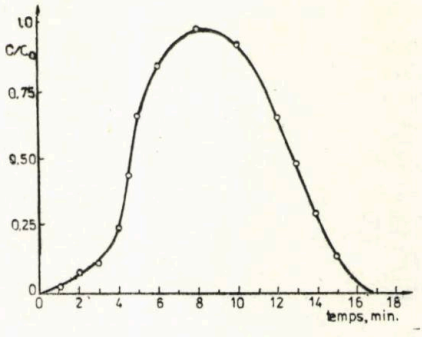


Fig. 3. — Courbe réponse à une injection impulsion du traceur pour un débit de 9 l/min.

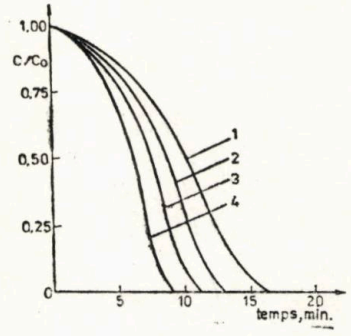


Fig. 4. — Courbes réponses à une purge échelon du traceur pour différents débits d'alimentation : *1* — 7,5 l/min ; *2* — 9,2 l/min ; *3* — 11 l/min ; *4* — 14 l/min.

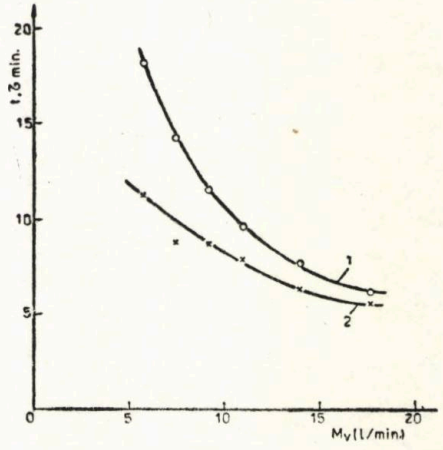


Fig. 5. — Variation du temps de séjour moyen et du temps de passage en fonction du débit d'alimentation: *1* — temps de passage; *2* — temps de séjour moyen.

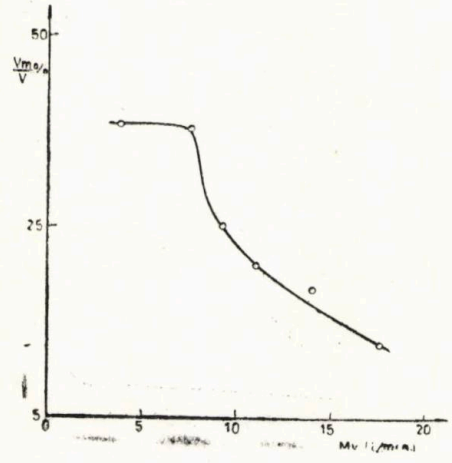
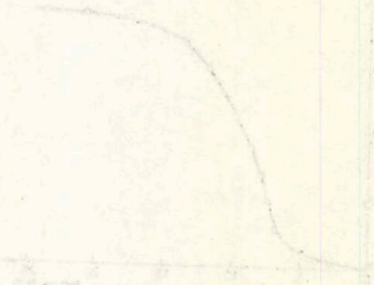
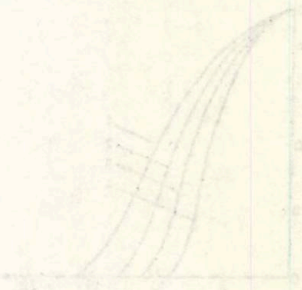
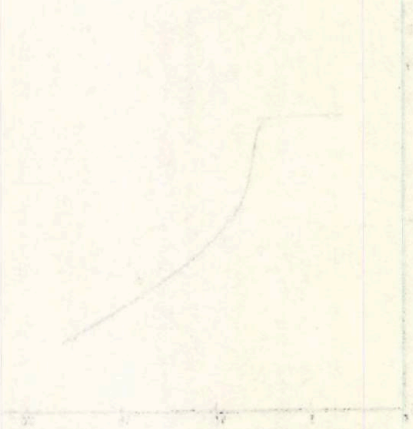


Fig. 6. — Variation du volume mort en fonction du débit d'alimentation.







valeur lue sur le conductimètre est égale à la valeur initiale de l'opération (sans traceur). La vitesse du papier a été maintenue constante et égale à 10 mm/min.

Pour la détermination des courbes de distribution des temps de séjour dans la cascade de réacteurs les deux modes d'injection ci-dessous, du traceur, ont été utilisés: injection échelon et injection impulsion. Les courbes réponses obtenues pour différents débits d'alimentation sont présentées sous forme de courbes F, $\tau I(t)$ et C. Dans ce but nous avons travaillé avec six débits : 5,8 ; 7,5 ; 9,2 ; 14 et 17,6 l/min. Il nous a été impossible d'atteindre une valeur de débit plus grande à cause d'un problème d'étanchéité au niveau de la cellule d'entreé.

3. Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont présentés sous la forme des courbes F et C (Fig. 2 et 3).

Les courbes C obtenues sont régulières et présentent une symétrie par rapport au sommet.

Les courbes réponses à une purge échelon du traceur pour différents débits d'alimentation sont représentées dans la Fig. 4. Il résulte qu'une augmentation du débit entraîne une réduction du temps de séjour moyen du fluide dans les réacteurs. Les courbes de cette figure nous ont permis d'évaluer le temps de séjour moyen du fluide dans la cascade formée de cinq réacteurs agités. Les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Résultats expérimentaux pour le temps de séjour moyen et pour les volumes morts

Débit, [l/min.]	5,8	7,5	9,2	11	14	17,6
t, [min.]	11,2	8,76	8,64	7,71	6,26	5,45
τ, [min.]	18,26	14,13	11,52	9,64	7,57	6,02
V_m/V, [%]	38,7	38	25	20	17,3	9,47

Les valeurs théoriques du temps de séjour moyen (temps de passage) ont été calculées à partir des caractéristiques géométriques des réacteurs. Comme nous admettons l'hypothèse que le fluide traverse le réacteur ouvert en régime permanent sans changer de densité, le temps de passage est égal au temps spatial [1]. Ainsi le temps de passage a été estimé à partir de l'équation utilisée pour le calcul du temps spatial. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 1. De l'analyse des résultats expérimentaux présentés dans ce tableau il est facile de voir que le temps de séjour moyen est inférieur

au temps de passage. Ceci prouve l'existence d'un volume mort dans la cascade de réacteurs.

La différence entre le temps de séjour moyen et le temps de passage en fonction du débit d'alimentation est mieux mise en évidence dans la Fig. 5.

Le volume mort a été calculé au moyen de l'expression mathématique :

$$1-\frac{\bar{t}}{\tau}=\frac{V_m}{V}.$$

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 1; la variation du volume mort en fonction du débit est montrée dans la Fig. 6. On peut observer qu'une augmentation en débit d'alimentation favorise la turbulence du liquide qui provoque une diminution du volume mort.

Les volumes morts calculés à partir des courbes réponses à une purge-échelon ont été comparés à ceux évalués à partir des courbes C. Une bonne concordance entre les valeurs a été observée.

La présence des zones stagnantes de liquide dans les réacteurs a pour conséquence la réduction de l'efficacité des réacteurs; le nombre de réacteurs réels est plus grand que le nombre théoriques de réacteurs. Sur la base des donnés expérimentales et des relations décrites dans la littérature [1], le nombre de réacteurs théoriques pour trois débits différents d'alimentation a été calculé (Tableau 2).

Tableau 2

Calcul du nombre de réacteurs théoriques

Débit, [l/min]	9,2	11	14
$N_{réel}$	5	5	5
N_{th}	3,34	3,6	4,1

Les mêmes études expérimentales effectuées sur la cascade de cinq réacteurs ont été reprises sur une cascade de trois réacteurs et sur un seul réacteur. Dans tous les cas, des résultats similaires ont été obtenus.

Sur la même installation, l'influence du mélangeage du liquide sur le temps de séjour moyen et sur les volumes morts a été examinée. Pour réaliser cette étude, une première série d'expériences avec une seule hélice, située à 10 cm du fond du réacteur, a été accomplie. Les mêmes expériences ont été répétées avec deux hélices fixées sur chaque agitateur. Pour chaque série d'expériences, les volumes morts ont été calculés et les résultats sont groupés dans le Tableau 3.

De l'observation des résultats obtenus on remarque que pour les débits d'alimentation inférieurs à 11 l/min. le volume mort est plus petit dans le cas de l'agitation avec une seule hélice. Pour les débits plus grands que

Tableau 3

Calcul du volume mort pour les deux types différents d'agitation

Débit, [l/min.]		7,5	11	12,6	14
$\frac{V_m}{V}$, [%]	Agitation avec une hélice	24,1	20,8	20,1	16,8
	Agitation avec deux hélices	30	20,6	16,5	14

11 l/min. on obtient une situation. Il résulte d'ici que pour réduire le volume mort il est recommandable à travailler avec des débits élevés à 11 l/min. avec un agitateur à deux hélices.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, la conversion chimique à la sortie de la cascade a été prévue.

4. Conclusions

Des courbes de distributions des temps de séjour dans une cascade de réacteurs agités ont été déterminées expérimentalement par la méthode des traceurs. Les résultats obtenus permettent à tirer les conclusions suivantes :

a) Le temps de séjour moyen du fluide dans le réacteur est influencé par le débit d'alimentation. Une augmentation de ce dernier entraîne une réduction du temps de séjour moyen.

b) Le temps de séjour moyen est plus petit que le temps de passage en raison de l'existence des volumes morts dans les réacteurs.

c) Le volume mort diminue avec l'augmentation de la turbulence du liquide dans les réacteurs.

d) L'intensité de l'agitation exerce une influence variable sur le volume mort.

Notations

C — concentration du traceur, [g/l] ;
C_0 — concentration initiale du traceur, [g/l] ;
$E(t)$ — fonction de distribution des temps de séjour à la sortie du réacteur ;
$I(t)$ — fonction de distribution des temps de séjour à l'intérieur du réacteur ;
V — volume du réacteur, [l] ;
V_m — volume mort du réacteur, [l] ;
t — temps de séjour moyen du fluide dans le réacteur, [min.];
τ — temps de passage du fluide dans le réacteur, [min.];
N — nombre de réacteurs.

Reçue le 6 juin 1983

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie organique et macromoleculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley, New York, 1978.
2. Mihail R., *Modelarea reactoarelor chimice*. Ed. Tehn., București, 1976.
3. Sinclair G. C., Naughton Mc., Can. J. Chem. Eng., **48**, 411 (1970).
4. Stokes L. R., Nauman B. E., Can. J. Chem. Eng., **48**, 723 (1970).
5. Villermaux J., Can. J. Chem. Eng., **48**, 317 (1970).
6. Chollette A., Cloutier L., Can. J. Chem. Eng., **37**, 105 (1959).
7. Van der Laan E. T., Chem. Eng. Sci., **15**, 507 (1962).

DISTRIBUȚIA TIMPULUI DE STAȚIONARE ÎNTR-O CASCADĂ DE REACTOARE CU AMESTECARE

(Rezumat)

Sînt prezentate curbele de distribuție a timpului de staționare pentru o cascadă de cinci reactoare determinate experimental prin metoda trasorilor. Rezultatele obținute sînt prezentate sub forma curbelor F, C și $\tau I(t)$. De asemenea s-a studiat influența debitului de alimentare și a amestecării asupra zonelor stagnante. Au fost estimate zonele stagnante și performanța reactoarelor cu ajutorul modelului reactoarelor în serie cu amestecare perfectă.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C.D. 547.556.5

LA SYNTHÈSE DE QUELQUES DÉRIVÉS NOUVEAUX DE LA N-(*P*-NITROBENZOÏL) DL-MÉTHIONINE

PAR

C. H. BUDEANU et SVETLANA COLCERU—MIHUL

1. Introduction

Une série de nouveaux dérivés de l'acide glutamique, de l'acide asparagique et de l'asparagine, synthétisés par l'un de nous dans les ouvrages antérieurs [1] ... [9], ont prouvé une activité appréciable envers des différents agents pathogènes.

En outre, une série de nouveaux dérivés de la méthionine, amino-acide essentiel de la composition de la plupart des protéines et qui joue un rôle important dans les différents processus métaboliques de l'organisme, que nous avons synthétisé dans un ouvrage antérieur [10], ont prouvé une appréciable action antimicrobienne.

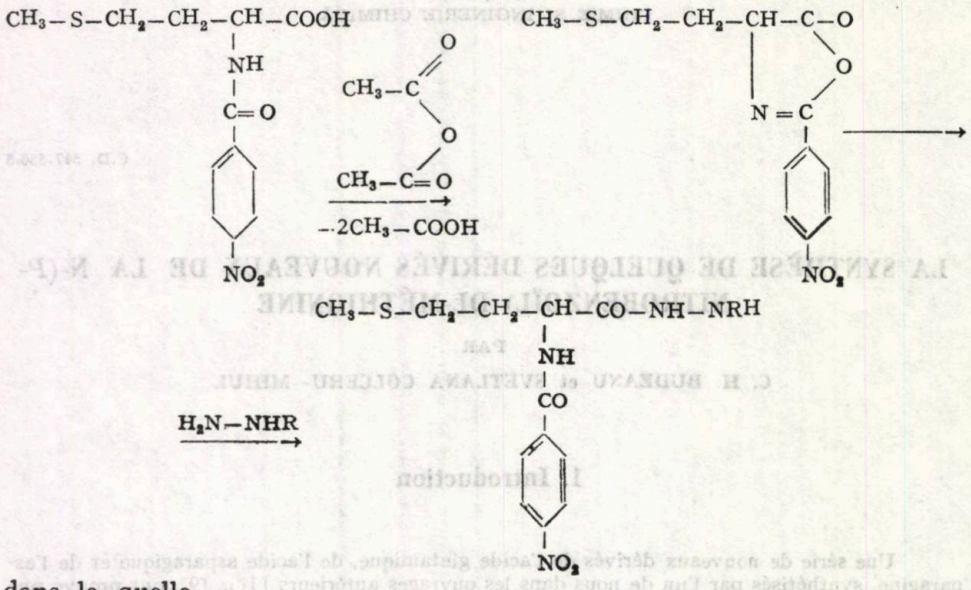
La synthése des dérivés mentionnés ci-dessus a été possible par la *p*-nitrobenzoylation du groupe aminique de la méthionine, la fermeture d'un cycle azlactonique sous l'action déhydratante de l'anhydride acétique avec l'obtention de 2-(*p*-nitrophényl)-4-(méthylthioèthyle)-Δ^2-oxazolinone-5 et l'ouverture du cycle de cinq atomes sous l'action des amino-acides, des corps réagissants nucléophyles puissants.

En vue de la détection de nouveaux dérivés avec une toxicité diminuée et action thérapeutique accrue on a considéré intéressant de synthétiser par l'entremise de l'azlactone ou par autres voies, une série de hydrazides dérivées de la N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine, qui soient soumises aux essais antimicrobiens.

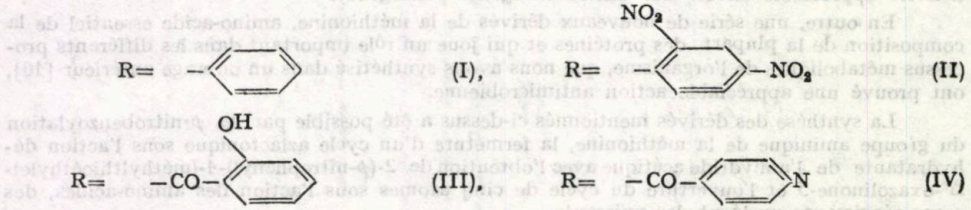
Certaines hydrazides obtenues par l'ouverture de certaines azlactones ont prouvé leur efficience dans la thérapie des psychoses dépressives [11] et de la tuberculose.

2. Considerations théoriques

De la réaction de la 2-(*p*-nitrophényl)-4 (méthyilthioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5, obtenue de N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine, sous l'action déhydratante de l'anhydride acétique, avec des hydrazines substituées et hydrazides on a synthétisé de nouvelles hydrazides de la N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine.



dans la quelle



La phénilhydrazine, la 2,4-dinitrophénilhydrazine et la hydrazide de l'acide isonicotinique actionnent tel que les corps réagissant d'une façon nucléophyle par l'attaque de l'atome d'azote du groupe NH_2 du groupement hydrazinique respectivement hydrazidique, à l'atome de carbone carbonylique de la Δ^2-oxazolinone-5.

La réaction se produit en chauffant le mélange formé par 2-(*p*-nitrophénil)-4(méthylthioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5 et hydrazine, respectivement hydrazide en dioxane, environ 3...4 heures pour les hydrazines et 8...10 heures pour les hydrazides.

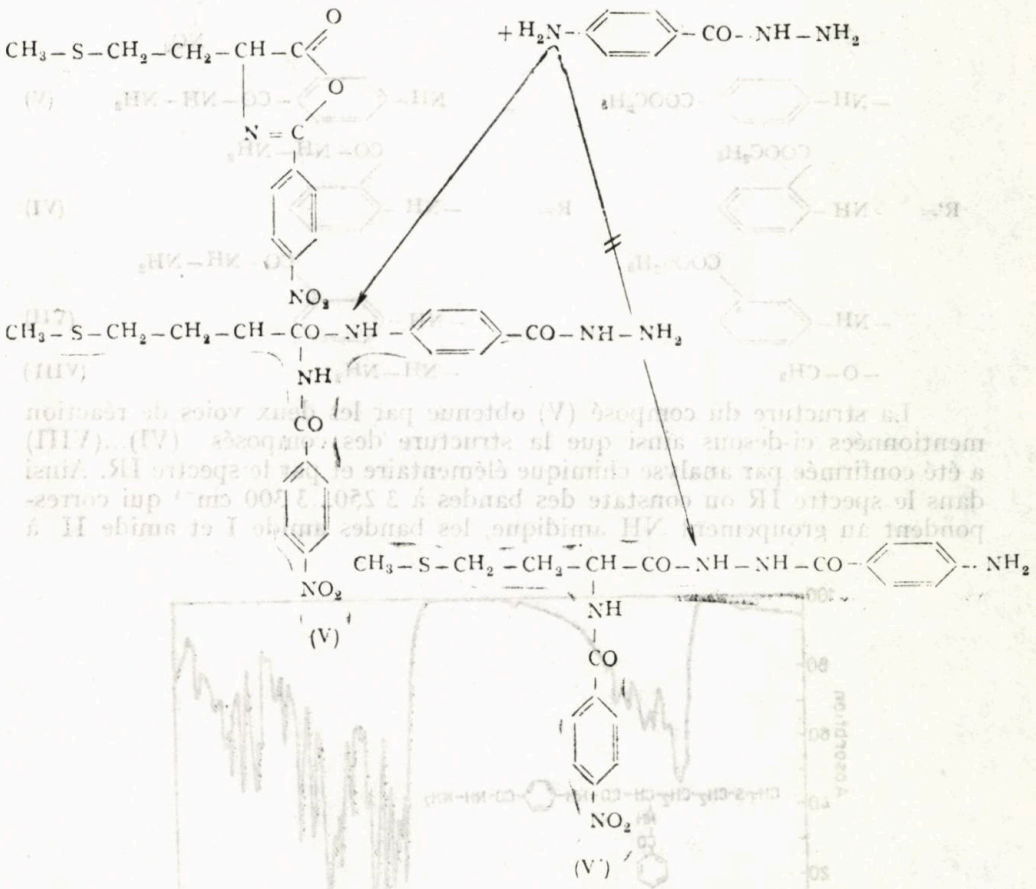
Les produits obtenus, avec un coefficient d'efficacité de 46...57%, sont des substances cristallines à point de fusion fixe.

L'analyse chimique et les spectres IR confirment la structure attribuée aux composés (I)...(IV). Ainsi dans le spectre IR on constate des bandes à 3 300...3 200 cm^{-1} qui correspondent au groupe NH-amidique, les bandes amide I et amide II à 1 640...1 650 cm^{-1} et à 1 500...1 520 cm^{-1}, deux bandes à la fois à 1 570...1 580 cm^{-1} respectivement 1 320...1 350 cm^{-1} caractéristiques pour la vibration dissymétrique et symétrique du groupement NO_2, des bandes à 820...850 cm^{-1} attribuées au noyau benzénique disubstitué ainsi que des bandes à 705...720 cm^{-1} attribuées au groupement thio-étherique.

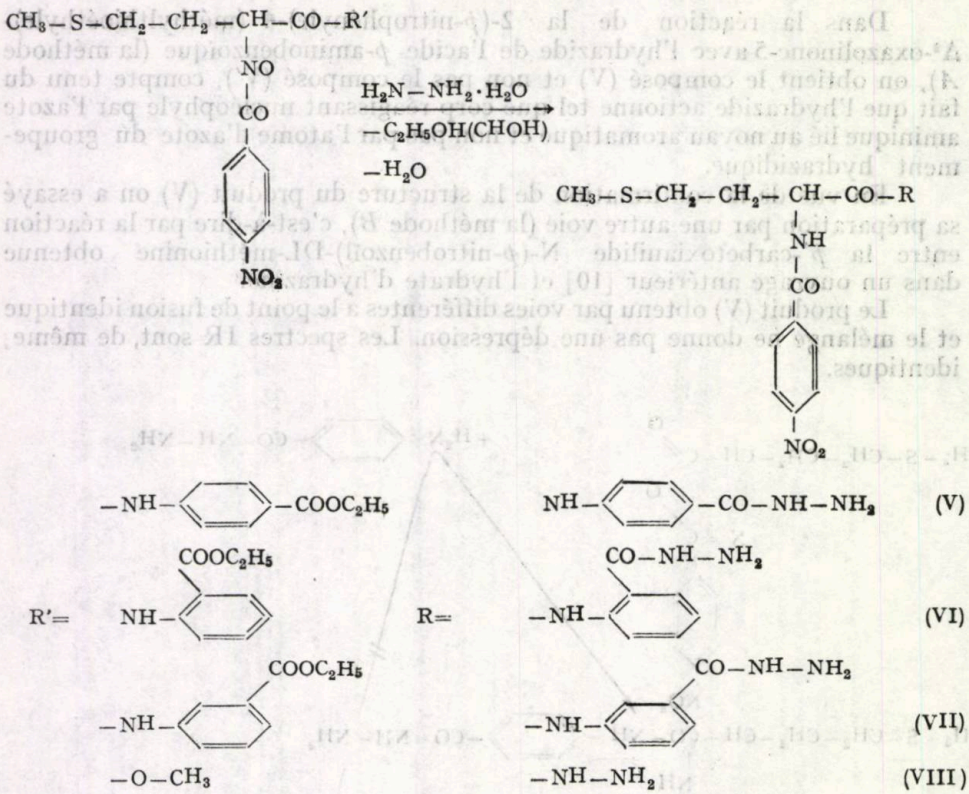
Dans la réaction de la 2-(*p*-nitrophényle)-4 (méthylthioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5 avec l'hydrazide de l'acide *p*-aminobenzoïque (la méthode *A*), on obtient le composé (V) et non pas le composé (V'), compte tenu du fait que l'hydrazide actionne tel que corp réagissant nucléophyle par l'azote aminique lié au noyau aromatique et non pas par l'atome d'azote du groupement hydrazidique.

En vue de la confirmation de la structure du produit (V) on a essayé sa préparation par une autre voie (la méthode *B*), c'est-à-dire par la réaction entre la *p'*-carbetoxianilide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine obtenue dans un ouvrage antérieur [10] et l'hydrate d'hydrazine.

Le produit (V) obtenu par voies différentes a le point de fusion identique et le mélange ne donne pas une dépression. Les spectres IR sont, de même, identiques.



On a obtenu les hydrazides (VI)...(VIII) par la même voie, par la réaction entre *o'*-carbetoxianilide, *m'*-carbetoxianilide et l'ester méthylique de la N-(*p*-nitrobenzoil)-DL-méthionine avec l'hydrate d'hydrazine.



La structure du composé (V) obtenue par les deux voies de réaction mentionnées ci-desous ainsi que la structure des composés (VI)...(VIII) a été confirmée par analyse chimique élémentaire et par le spectre IR. Ainsi dans le spectre IR on constate des bandes à 3 250...3 300 cm^{-1} qui correspondent au groupement NH amidique, les bandes amide I et amide II à

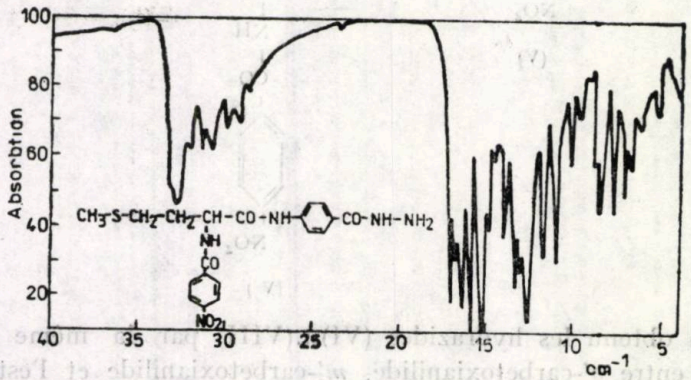


Fig. 1. — Le spectre IR de la *p'*-hydrazideanilide N-(*p*-nitrobenzoil)-DL-méthionine (V).

1 640...1 660 cm^{-1} et à 1 505...1 525 cm^{-1}, deux bandes à la fois à 1 550... 1 580 cm^{-1} et à 1 340...1 360 cm^{-1}, caractéristiques pour la vibration dissymétrique et symétrique du groupement NO_2, des bandes à 820...850 cm^{-1} correspondant au noyau benzénique *p*-bisubstitué et des bandes à 720... 750 cm^{-1} attribuées au soufre du groupement thio-étherique.

3. La partie expérimentale

3.1. α-phénylehydrazide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine (I)

Dans un ballon muni avec un réfrigérant ascendant on introduit 1,4 g (0,005 moles) 2-(*p*-nitrophényle)-4-(méthylthioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5 dissous en 10 ml dioxane et 0,54 (0,005 moles) phénylhydrazine. On fait chauffer pendant trois heures le mélange à 100°... 120°C. Après le refroidissement on ajoute la solution par goutte à goutte, sous agitation, dans un verre à 40 ml, éther, éthylique, lorsque se sépare un précipité brun qui fond à 92°...95°C.

Après la dissolution en alcool méthylique et la précipitation à l'eau le produit fond à 95° ... 96°C. Le rendement est de 46%. Le produit est soluble dans l'acétone, dans l'alcool méthylique et dans l'alcohol éthylique. Il est insoluble dans l'éther éthylique, dans l'éther de pétrole, dans l'eau.

Analyses : $C_{18}H_{20}N_4O_4S$	C%	H%
Calculé	55,66	5,19
Trouvé	55,43	5,25
	55,37	5,28

Le spectre IR(KBr) : 3 200 cm^{-1} ν_{NH} amidique; 1 650 cm^{-1} ν_{C-O} amidique; 1 510 cm^{-1} bande amide II ; 1 570 cm^{-1}, 1 330 cm^{-1} ν_{NO_2} ; 820 cm^{-1} noyau benzénique *p* - disubstitué ; 710 cm^{-1} ν_{-S-}.

3.2. α-(2,4-dinitrophénil) hydrazide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine (II)

On l'obtient en faisant chauffer le mélange formé de 1,4 g (0,005 moles) 2-(*p*-nitrophényle)-4-(méthilthioéthile)-Δ^2-oxazolinone-5 dissous en 15 ml dioxane et 1 g (0,005 moles) 2,4-dinitrophénylehydrazine à 110° ... 120°C, pendant 4 heures.

Après l'échauffement la solution concentrée sous pression réduite à 5 ml et après le refroidissement on l'amène goutte à goutte sous agitation dans un verre a 40 ml d'éther éthylique, lorsque elle forme un précipité orange, qui après filtrage et séchage fond à 180° ... 185°C. Après la recristallisation dans l'alcool méthylique à chaud, le produit fond a 183°... 185°C. Le rendement est de 52%.

Le produit est soluble dans l'acétone, dioxane et alcool méthylique et éthylique à chaud. Il est insoluble dans l'éther éthylique, l'éther de pétrole, dans l'isopropanol, dans le benzène et dans l'eau.

Analyses : $C_{18}H_{18}N_6O_8S$	C%	H%
Calculé	45,19	3,79
Trouvé	45,32	3,51

Le spectre IR(KBr) : 3 300 cm^{-1} ν_{NH} amidique ; 1 640 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ amidique ; 1 500 cm^{-1} bande amide II ; 1 580 cm^{-1} ; 1 330 cm^{-1} ν_{NO_2} ; 830 cm^{-1} noyau benzénique *p* - disubstitué ; 720 cm^{-1} ν_{-S-}.

3.3. α-salicoïlhydrazide de N-(*p*-i-nitrobenzoïl)-DL-méthionine (II)

On l'obtient de 1,4 g (0,005 moles) 2-(*p*-nitrophényle)-4-(méthylthioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5 dissous dans 30 ml dioxane et 0,76 g (0,005 moles) hydrazide de l'acide salicilique, en faisant chauffer le mélange de réaction pendant 8 heures à 110° ... 120°C. Après la réaction on distille le dioxane sous pression réduite et on reprend le résidu dans 40 ml d'eau. Il se sépare un précipité jaune qui, après filtrage et séchage, fond à 128 ... 130°C.

Après la recristallisation dans l'alcool méthylique à chaud le produit fond à 130°C. Le rendement est de 54%. Le produit est soluble dans l'acétone à froid, dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique à chaud. Il est insoluble dans l'eau, dans le benzène, dans l'éther éthylique et l'éther de pétrole.

Analyses : $C_{19}H_{20}N_4O_6S$	C%	H%
Calculé	52,77	4,66
Trouvé	52,56	4,43
	52,63	4,84

Le spectre IR(KBr) : 3 300 cm^{-1} ν_{NH} amidique ; 1 650 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ amidique; 1 520 cm^{-1} bande amide II ; 1 580 cm^{-1} ; 1 350 cm^{-1} ν_{NO_2} dissymétrique et symétrique; 850 cm^{-1} noyau benzénique *p*-disubstitué; 705 cm^{-1} ν_{-S-}.

3.4. α-Isonicotinoïlhydrazide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine (IV)

On fait chauffer 1,4 g (0,005 moles) 2-(*p*-nitrobenzoïl)-4-(méthylthioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5 dissous dans 30 ml dioxane et 0,7 g (0,005 moles) hydrazide de l'acide isonicotinique pendant 10 heures sur un bain d'huile, à 110 ... 120°C, puis on fait concentrer la solution à 10 ml, sous pression réduite. Après le refroidissement on sépare un précipité blanc qui après filtrage et séchage fond à 223° ... 225°C.

Aprés la recristallisation dans l'alcool méthylique à chaud il fond à 224° ... 225°C. Le rendement est de 57%. Le produit est soluble dans l'acétone, dans le diméthylformamide et dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique à chaud. Il est insoluble dans l'eau, dans l'éther de pétrole et dans l'acétate d'éthyle.

Analyses : $C_{18}H_{19}N_5O_5S$	C%	H%
Calculé	51,79	4,58
Trouvé	51,62	4,46
	51,91	4,53

Le spectre IR(KBr) : 3 280 cm^{-1} ν_{NH} amidique ; 1 640 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ amidique ; 1 510 cm^{-1} bande amide II ; 1 600 cm^{-1} $\nu_{C=N}$ pyridinique ; 1 570 cm^{-1} ; 1 350 cm^{-1} ν_{NO_2} ; 840 cm^{-1} noyau benzénique *p* - disubstitué ; 710 cm^{-1} ν_{-S-}.

3.5. *p'*-Hydrazideanilide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine (V)

A. Dans un ballon muni avec un réfrigérant ascendent on introduit 1,4 g (0,005 moles) 2-(*p*-nitrophényle)-4-(méthylthioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5, dissous dans 30 ml dioxane et 0,76 g (0,005 moles) hydrazide de l'acide *p*-aminobenzoïque. On chauffe le mélange de réaction pendant 8 heures sur un bain d'huile, à 110° ... 115°C, après quoi le dioxane distille sous pression réduite et on reprend le résidu dans 20 ml d'eau distillée. On sépare un précipite blanc-jaunâtre. Après filtrage, lavage à l'eau et séchage le produit fond à 167° ... 169°C. Par recristallisation dans l'alcool méthylique à chaud le produit fond à 169 ... 170°C. Le rendement est de 58%. Le produit est soluble dans l'acétone, dans le dioxane et l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique à chaud. Il est insoluble dans l'eau, dans le benzène, dans l'éther éthylique et l'éther de pétrole.

Analyses : $C_{19}H_{21}N_5O_5S$	C%	H%
Calculé	52,89	4,90
Trouvé	52,91	4,88
	52,67	5,05

B. Dans un ballon muni avec un réfrigérant ascendent on introduit 2,2 g (0,005 moles) *p'*-carbetoxianilide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine dissous dans 30 ml d'alcool éthylique et 1 ml hydrate de hydrazine. On chauffe le mélange jusqu'a l'ébullition sur un bain d'eau, pendant 4 heures. Après le refroidissement on sépare un précipité blanc-jaunâtre qui, après filtrage et séchage, fond à 169° ... 170°C. Après la recristallisation dans l'alcool éthylique à chaud le produit fond à 169°... 170°C. Le rendement est de 87%. La solubilité est identique a celle du produit obtenu par la méthode A.

Analyses : $C_{19}H_{12}N_5O_5S$	C%	H%
Calculé	52,89	4,90
Trouvé	52,64	4,72
	52,73	4,84

Le spectre IR(KBr) : Identique pour le produit obtenu par les méthodes A, B ; 3 280 cm^{-1} ν_{NH} amidique ; 1 660 cm^{-1} ν_{COO} amidique ; 1 510 cm^{-1} bande amide II ; 1 550 cm^{-1}; 1 340 cm^{-1} ν_{NO_2} ; 840 cm^{-1} noyau benzénique *p*-disubstitué ; 750 cm^{-1} ν_{-S-}.

.3.6 *o'*-Hydrazideanilide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine (VI)

En chauffant sur bain d'eau pendant 4 heures on obtient un mélange de 2,2 g (0,005 moles) *o'*-carbetoxianilide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine dissouse dans 25 ml alcool éthylique et 1 ml hydrate d'hydrazine.

Après le refroidissement de la solution on sépare un précipité jaune qui, après le filtrage et séchage fond à 205° ... 206°C.

Après la recristallisation dans l'alcool éthylique à chaud le produit fond à 205° ... 206°C. Le rendement est de 85%. Le produit est soluble dans l'acétone et dans l'éther éthylique à froid, dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique à chaud. Il est insoluble dans l'eau, dans l'éther de pétrole et dans le benzène.

Analyses : $C_{19}H_{21}N_5O_5S$	C%	H%
Calculé	52,89	4,90
Trouvé	52,73	4,95
	52,67	4,79

Le spectre IR(KBr) : 3 270 cm^{-1} ν_{NH} amidique ; 1 640 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ amidique ; 1 510 cm^{-1} bande amide II ; 1 570 cm^{-1} ; 1 360 cm^{-1} ν_{NO} ; 820 cm^{-1} noyau benzenique *p* - disubstitué ; 720 cm^{-1} ν_{-S-}.

3.7. *m'*-Hydrazideanilide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine (VII)

On l'a obtenu par le même procédé que le composé (VI), à savoir, on a dissou 2,2 g (0,005 mol) *m'* - carbetoxianilide N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine dans 25 ml alcool éthylique et 1 ml hydrate d'hydrazine. Le produit résulté coloré jaune clair, fond à 176° ... 177°C. Après la recristallisation dans l'alcool éthylique à chaud fond à 176° ... 177°C. Le rendement est de 87%. La solubilité est identique à celle du produit (VI).

Analyses : $C_{19}H_{21}N_5O_5S$	C%	H%
Calculé	52,89	4,90
Trouvé	52,73	4,82
	52,96	4,68

Le spectre IR(KBr) : 3 250 cm^{-1} ν_{NH} amidique ; 1 660 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ amidique ; 1 505 cm^{-1} bande amide II ; 1 550 cm^{-1}, 1 340 cm^{-1} ν_{NO_2} ; 850 cm^{-1} noyau benzénique *p*- disubstitué ; 750 cm^{-1} ν_{-S-}.

3.8. N-(*p*-Nitrobenzoïl)-DL-méthionine-hydrazide (VIII)

On l'a obtenu par le même voie que le composé (VII) en dissolvant 1,56 g (0,005 moles) ester éthylique de la N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine dans 20 ml d'alcool méthylique et 1 ml hydrate de hydrazine.

Le produit obtenu est blanc et fond à 165° ... 168°C. Après la recristallisation dans l'alcool méthylique il fond à 167° ... 168°C. Le rendement est de 88%. Le produit est soluble dans l'acétone à froid et dans l'alcool méthylique et celui éthylique à chaud. Il est insoluble dans l'eau, dans l'éther éthylique et dans l'éther de pétrole.

Analyses : $C_{12}H_{16}N_4O_4S$	C%	H%
Calculé	46,14	5,16
Trouvé	45,97	5,21
	46,23	5,35

Le spectre IR(KBr) : 3 300 cm^{-1} ν_{NH} amidique ; 1 650 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ amidique ; 1 525 cm^{-1} bande amide II ; 1 580 cm^{-1}, 1 350 cm^{-1} ν_{NO_2} ; 830 cm^{-1} noyau benzénique *p*-disubstitué ; 735 cm^{-1} ν_{-S-}.

4. Conclusions

a) Les hydrazines et les hydrazides ouvrent l'anneau de cinq atomes de la 2-(*p*-nitrophényle)-4-(méthylthioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5 par l'attaque nucléophyle de l'azote du groupement NH_2 au carbone carbonylique de l'azlactone. On a obtenu ainsi quatre nouvelles hydrazides avec un rendement satisfaisant.

b) La hydrazide de l'acide *p*-aminobenzoïque ouvre le cycle de cinq atomes de la 2-(*p*-nitrophényle)-4-(méthylthioéthile)-Δ^2-oxazolinone-5 par l'attaque nucléophile du groupement NH_2 lié au noyau benzénil en résultant ainsi une amido-hydrazide.

c) Les éthers dérivés de la N-(*p*-nitrobenzoïl)-DL-méthionine, obtenus de la réaction entre 2-(*p*-nitrophényle)-4 (méthylethioéthyle)-Δ^2-oxazolinone-5 et les esters des acides aminobenzoïques ou l'alcool méthylique, réagissent avec le hydrate de hydrazine en formant des hydrazides. On a synthétisé ainsi quatre nouvelles hydrazides.

d) La structure des nouveaux produits synthétisés a été confirmée par l'analyse chimique et par des spectres IR.

Reçue le 27 septembre 1983

Institut Polytechnique, Jassy, Chaire de Chimie organique et macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Budeanu C. H., Druţă I. D., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. I, **6**, *4*, 1069 (1960).
2. Budeanu C. H., Budeanu El., Druţă I. D., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. I, **9**, *2*, 553 (1963).
3. Budeanu C. H., Budeanu El., Druţă I. D., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. Ic, **10**, *2*, 159 (1964).
4. Budeanu C. H., Druţă I. D., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. Ic, **11**, *2*, 147 (1965).
5. Budeanu C. H., Druţă I. D., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. Ic, **12**, *1*, 57 (1966).
6. Budeanu C. H., Şunel V., An. şt. Univ., „Al. I. Cuza", Iaşi, s. Ic, **15**, *1*, 67 (1969).
7. Budeanu C. H., Şunel V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. Ic, **16**, *1*, 87 (1970).
8. Budeanu C. H., Şunel V., Bul. Inst. polit., Iaşi, s. II, **21 (25)** *1—2*, 71 (1975).
9. Budeanu C. H., Ivas E., Rusan M., Lucr. şt., s. Agron., Inst. Agr. „Ion Ionescu de la Brad", Iaşi, 71—72 (1977).
10. Budeanu C. H., Colceru-Mihul Sv., Bul. Inst. polit., Iaşi, s. II, **27 (31)**, *1—4*, 93 (1981).
11. Demetrescu C., Chiriţă C., Ion V., Bul. Chim. Thérapeutique, 114 (1967).
12. Chiriţă C., Demetrescu C., Trana D., Mavrodin Al., Bul. Chim. Thérapeutique, 112 (1968).

SINTEZA UNOR NOI DERIVAŢI AI N-(*p*-NITROBENZOIL)-DL-METIONINEI

(Rezumat)

În scopul obţinerii unor noi substanţe cu posibilă activitate antimicrobiană s-au sintetizat patru noi hidrazide prin deschiderea ciclului azlactonic al 2-(*p*-nitrofenil)-4-(metiltioetil)-Δ^2-oxazolinonei-5 cu hidrazine şi hidrazide şi patru noi hidrazide prin acţiunea hidratului de hidrazină asupra a diferiţi esteri ai N-(*p*-nitrobenzoil)-DL-metioninei.

Structura noilor compuşi sintetizaţi s-a stabilit pe baza analizei elementare şi a fost confirmată cu ajutorul analizei spectrale în IR.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc. 1—4, 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 547.765.5

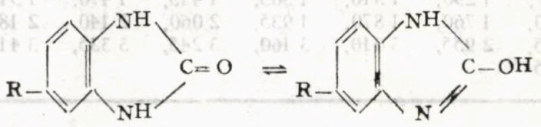
CHARACTERIZATION OF SOME BENZIMIDAZOLONE DERIVATIVES BY INFRARED SPECTROSCOPY

BY

VALERIA GORDUZA, C. CHIRVU, I. COCĂRLĂ, LUMINIŢA WAGNER and VIANORA PESCARU

1. Introduction

The use of benzimidazolone derivatives as intermediates in the synthesis of valuable heterocyclic azo pigments (Hostaperm, H) in prospect of being industrially applied in our country suggested us to investigate the correlation between structure and reactivity by means of molecular diagrams, characterization of electronic transitions with the consideration of tautomerism of constitutive ureide residue [1], [2]:



(I)...(IV) (Ia)...(IVa)

R = H, $-NO_2$, $-NH_2$, $-NHCOCH_2COCH_3$

In the present paper the comparative interpretation of IR spectra for the compounds (I)...(IV) is approached as well as the correlation between the stretching frequency of carbonyl group and Hückel bond order.

2. Experiemental

The benzimidazolone derivatives were synthesised and purified by us [1].

The IR spectra were recorded in KBr pellet on a Carl Zeiss Jena U.R. 20 Spectrophotometer, the characteristic frequencies being listed in Table 1.

3. Interpretation of IR Spectra of Benzimidazolone Derivatives

The rigidity and symmetry of heterocyclic benzimidazolone system are spectrally correlated with the presence of skeleton vibrations, characteristic to the molecule as a whole. The benzimidazolone structure exhibits bands characteristic to both the benzimidazolone system and the constitutive ureide residue, shifted as a function of nature of substituents in five positions.

Table 1

IR Spectra of Benzimidazolone Derivatives

Compound	Characteristic frequencies, [cm^{-1}]
(I)	440, 508, 604, 618, 746, 775, 885, 1 037, 1 209, 1 280, 1 387, 1 418, 1 497, 1 555, 1 648, 1 780, 1 933, 1 969, 2 045, 2 070, 2 322, 2 873, 2 908, 3 040, 3 150, 3 212
(II)	445, 485, 560, 610, 720, 748, 792, 832, 853, 899, 955, 1 030, 1 085, 1 140, 1 218, 1 255, 1 305, 1 355, 1 450, 1 500, 1 540, 1 656, 1 765, 2 055, 2 310, 2 745, 2 990, 3 180, 3 560
(III)	418, 445, 465, 575, 603, 617, 702, 750, 823, 880, 958, 982, 1 025, 1 130, 1 170, 1 210, 1 270, 1 311, 1 385, 1 478, 1 509, 1 631, 1 680, 1 710, 1 820, 1 840, 1 875, 1 955, 1 980, 2 050, 2 200, 2 305, 2 415, 2 800, 2 900, 2 921, 3 010, 3130, 3 185, 3 310, 3 330, 3 380, 3 415
(IV)	435, 495, 515, 520, 545, 585, 630, 640, 685, 712, 735, 742, 765, 800, 891, 965, 1 102, 1 112, 1 175, 1 185, 1 205, 1 247, 1 290, 1 310, 1 365, 1 415, 1 470, 1 510, 1 540, 1 620, 1 650, 1 760, 1 870, 1 935, 2 060, 2 140, 2 180, 2 300, 2 850, 2 925, 2 955, 3 010, 3 160, 3 245, 3 335, 3 415, 3 425, 3 445, 3 645

The CH vibrations with character of in-plane and out-of-plane valence vibrations serving for identifying the aromatic system are particularly significant.

Otherwise, the compound (I) can be considered as 1,2-disubstituted benzene derivative while the compounds (II)...(IV) are 1, 2, 4,-trisubstituted derivatives.

On the other hand, the NH valence band offers indications on the intra- or intermolecular degree of association, by hydrogen bond [3]...[5].

In the IR spectrum of benzimidazolone-2 a series of bands at 775, 1 418, 1 497 and 1 555 cm^{-1} characteristic to the benzimidazolone system are found. The presence of ureide residue identifiable by C—N bond and valence vibrations of NH bonds in three coordinated derivatives of carbonic acid can also be noticed.

Thus the vibrations corresponding to the ureide band II occur at 1 648 cm^{-1} while those correlated with ureide band III occur at 1 387 cm^{-1}. The ureide band IV is strikingly represented within 450...750 cm^{-1} range. On the other hand valence vibrations of free and associated NH bonds are to be found within 3 040...3 212 cm^{-1}.

At the same time in the benzimidazolone spectrum the bands characteristic to arenes are found at 500, 700, 1 500, 1 600 and 3 050 cm^{-1}. Among them the one at 1 418 cm^{-1} indicative of the substitution mode and the out

of plane deformation vibrations (γ_{CH}) within 1 780 and 746 cm^{-1} confirming the substitution 1,2 by ureide residue deserves mention.

In the IR spectrum of 5-nitro-benzimidazolone-2 the valence vibrations due to symmetrical (1 305 cm^{-1}) and antisymmetrical (1 540 cm^{-1}) nitric group are to be found. The symmetrical and antisymmetrical deformations of the nitro group as well as the deformations in the ionized nitric group can be identified at 560 cm^{-1}, 853 cm^{-1} and 792 cm^{-1}, respectively. The partial shifting of identified peaks in the IR spectrum of benzimidazolone correlated with the electron-seeking character of the nitro group deserves mention.

Compared to the IR spectrum of benzimidazolone that recorded for 5-amino-benzimidazolone-2 exhibits some shifted bands due to the electron donating character of the amino group. The aminobenzimidazolone is characterized by a series of strong bands assigned to the vibrations of strongly polar NH and CN groups.

The conjugation of nonparticipating N electrons with the aromatic nucleus is of a particular significance for the C—N valence vibration.

In this way the CN bond gets a partial double bond character and by the corresponding increase of strength constant a shifting towards higher frequencies takes place. The conjugation also modifies the hybridization at the level of nitrogen atom the latter geting a higher content of *s* orbitals so that at the level of N—H bond a shifting towards high frequencies is noticed. Thus in the spectrum of aminobenzimidazolone the valence vibrations (1 270 cm^{-1}), symmetrical and antisymmetrical valence vibrations of the amino group (within 3 185...3 415 cm^{-1} range), in plane deformations (δ_{NH_2} ; 1 631 cm^{-1}) and the out of plane (γ_{NH_2} ; 763 cm^{-1}) are to be found.

The most significant band in the IR spectrum of 5-acetoacetylamino-benzimidazolone-2 (IV) is that due to valence vibration of carbonyl found in the amide, ureide and acetyl residues.

In amides this vibration has a strongly bond vibration character and undergoes shifts depending on the structural modifications. The electron donating mesomer effects determines the decrease of double bond character of the carbonyl and, consequently, by decreasing the strength constant the band shifts towards smaller wave numbers.

The inductive electron seeking effects determines the shifting towards larger wave numbers.

Thus the strong coupling of C—N and C—C valence vibrations with the in plane C—N—H deformation vibration leads to the occurence of amidic bands.

The valence vibration due to the carbonyl group in amide residue (amidic band I) is clearly seen at 1 650 cm^{-1}.

The structure of secondary amide of 5-aceto-acetylamino-benzimidazolone-2 distinguishes oneself due to the NH valence vibration within 3 335...3 415 cm^{-1} range. The amidic band II (δ_{NH} and ν_{CN}) can be found at 1 540 cm^{-1}, the amidic band III ($\delta_{CN}+\nu_{NH}$) at 1 247 cm^{-1} and the amidic band V (γ_{NH}) at 712 cm^{-1}.

The characteristic frequencies referred to certify the secondary amide structure in *trans* conformation.

The assignment is also noteworthy of frequencies correlated with presence of acetylresidue (ν_{CCO}) at 1 290 cm^{-1} and 2 925 cm^{-1}, δ^{as} at 1 415 cm^{-1}, δ^{s} at 1 375 cm^{-1} as well as of methylene bridge between this and the amide group (2 955, 2 850, 1 470, 765 cm^{-1}).

The IR spectra of the investigated compounds exhibit some ranges of vibration superposition, for instance the 3 000...3 645 cm^{-1} range which corresponds to both C—H valence vibrations in the aromatic or the 450... 750 cm^{-1} range where both ureide band IV and skeleton bands (γ_{ring}) of arenes sensitive to the substitution mode are to be found.

The position in the IR spectra of investigated compounds of the band characteristic to the stretching frequency of carbonyl group in ureide residue in also significant (Table 2).

Table 2

Force (Strenght) Constants, Bond Orders and Frequencies Characteristic to the Carbonyl Group for the Investigated Molecules

Compound	C=O cm^{-1}	$p_{C=O}$	k_{exp} md/Å	k_{theor} md/Å
(I)	1 780	0.7130	12.81	12.81
(II)	1 765	0.7137	12.59	12.59
(III)	1 710	0.7123	11.82	11.81
(IV)	1 760	0.7124	12.52	12.51

4. Correlations between Stretching Frequencies of Carbonyl Group and Hückel Bond Orders in Benzimidazolone Derivatives

A linear correlation was noticed between the stretching frequency of carbonyl group and H ü c k e l bond orders [6]. This correlation is also maintained in case of more advanced calculations.

A linear correlation similar to that obtained by J e n s e n [7] was tried for our set of molecules for which the H ü c k e l bond orders have been determined in a previous paper [2].

In J e n s e n's paper [7] the correlation is written as

$$k_{CO} = \frac{12}{1+p^{F}_{CO}}(1+p_{CO}),\ [md/Å], \tag{1}$$

where p^{F}_{CO} refers to the formaldehide molecule.

In our case taking as basis compound the molecule I the relation (1) can be written as :

$$k_{CO} = \frac{12.81}{1+p^{I}_{CO}}(1+p_{CO}),\ [md/Å]. \tag{2}$$

In Table 2 the following are given : the compounds, the wave number of stretching vibration of carbonyl group, taken from IR spectrum, the

H ü c k e l bond order [2], the strenght constant calculated based on the experimental wave number and of the reduced mass of C—O system. In the same table the force constants calculated by the linearity relation are listed.

A very good agreement is noticed between the two sets of data for the corresponding force constants.

5. Conclusions

The IR spectra of four benzimidazolone derivatives used as intermediates in the synthesis of some heterocyclic azopigments have been recorded and interpreted.

Correlations have also been settled between the stretching frequency of carbonyl group in ureide residue and the H ü c k e l bond orders.

Received, December 17, 1982

Polytechnic Institute, Jassy
Department of Organical and Macromolecular Chemistry and Technology

REFERENCES

1. G o r d u z a V., G h i r v u C., C o c â r l ă I., P e s c a r u V., W a g n e r L., Rev. Roum. Chim., (in press).
2. S t r a t M., S t r a t G., G o r d u z a V., C o c â r l ă I., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, **XXX**, s. II, 49 (1984).
3. N a k a n i s h i K., *Infrared Absorbtion Spectroscopy*. Holden Day Inc., San Francisco 1962.
4. A v r a m M., M a t e e s c u G. D., *Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică*. Ed. Tehn., Buc., 1966.
5. С и м о в Д., Г у л у б о в Б. С., К а л ч е в а В. Б., Докл. Былг. АН, **27**, 663 (1974).
6. B e r t h i e r G., P u l l m a n B., P o n t i s J., J. Chim. Phys., **49**, 367 (1952).
7. J e n s e n H. H., Acta Chem. Scand., **23**, 3 163 (1969).

CARACTERIZAREA UNOR DERIVAŢI BENZIMIDAZOLICI PRIN SPECTROSCOPIE ÎN INFRAROŞU

(Rezumat)

Au fost înregistrate şi interpretate spectrele IR ale unor derivaţi benzimidazolonici utilizaţi ca intermediari în sinteza azopigmenţilor heterocilici de mare performanţă.

De asemenea, au fost stabilite corelaţii între frecvenţa de întindere a grupei carbonil din restul ureidic constitutiv şi ordinele de legătură H ü c k e l.

H ü c k e l bond order [2], the strength constant calculated based on the experimental wave number and of the reduced mass of C—O system. In the same table the force constants calculated by the linearity relation are listed.

A very good agreement is noticed between the two sets of data for the corresponding force constants.

5. Conclusions

The IR spectra of four benzimidazolone derivatives used as intermediates in the synthesis of some heterocyclic azopigments have been recorded and interpreted.

Correlations have also been settled between the stretching frequency of carbonyl group in ureide residue and the H ü c k e l bond orders.

Received, December 17, 1982
Polytechnic Institute, Jassy
Department of Organical and Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Gordaza V., Gâlfiva C., Cocâlia I., Pessaia V., Wagner L., Rev. Roum. Chim., (in press).
2. Strat M., Strat G., Gordaza V., Cocâlia I., An. st. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, XXX, s. II, 49 (1984).
3. Nakanishi K., Infrared Absorption Spectroscopy, Holden Day Inc., San Francisco 1962.
4. Avram M., Mateescu G. D., Spectroscopia în infraroșu, Ed. Tehn., Buc., 1966.
5. Cramoa Jr., Tyagoon B., C., Kaanaana B. B., Chem. Pharm. Bull., 21, 959 (1974).
6. Berthier G., Huitman H., Pontis J., J. Chim. Phys., 49, 307 (1952).
7. Jensen H., H., Acta Chem. Scand., 23, 3 163 (1969).

CARACTERIZAREA UNOR DERIVAȚI BENZIMIDAZOLICI PRIN SPECTROSCOPIE ÎN INFRAROȘU

(Rezumat)

Au fost înregistrate și interpretate spectrele IR ale unor derivați benzimidazolonici utilizați ca intermediari în sinteza azopigmenților heterociclici de mare performanță.

De asemenea, au fost stabilite corelații între frecvența de întindere a grupei carbonil din resturi ureidice constitutiv și ordinele de legătură H ü c k e l.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXXII (XXXVI), Fasc 1—4 1986
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

RECENZII

BOOK REVIEWS РЕЦЕНЗИИ

AIACHE J. M., HIRTZ J., ed., *Premier Congres Européen de Biopharmacie et Pharmacocinétique*. Clermont Ferrand, vol. 1, *Biopharmacie*. Technique et Documentation, Paris, 1981, 519 pp.

Le progrès scientifique et technique réalisé pendant la dernière décenie a permis la mise au point des méthodes sensibles et reproductibles pour le dosage des médicaments et ses méthalolithes sur l'homme. À cette occasion on a confirmé aussi la validité des modèles mathématiques pour biodisponibilité et pharmacocinétique. En partant de ces réalités, le professeur G. Meynel (France) a passé en revue dans le rapport intitulé *„Le lieu de la pharmacocinétique dans la mise au point des médicaments nouveaux"*, les méthodes par lesquelles la pharmacocinétique a fait des progrès à savoir : méthodes cromatographiques (en couche mince, en phase gaseuse et surtout cromatographie en phase liquide, de haute performance), méthodes spectroscopiques (spectrométrie U.V., spectrofluorescence, absorbtion atomique et spéctrométrie de masse), méthodes radioimmunologiques et immunoenzimiologiques. De ces méthodes, l'auteur développe celles concernant le rôle des radioizotopes ^{11}C, ^{13}N, ^{15}O, ^{18}F et de leurs avantages et désavantages pour la pharmacocinétique.

En suite, F. Speider (Suisse), dans le rapport intitulé *„Des développements récents et tendances de futur dans la biopharmacie"*, souligne qu'il existe une pharmacocinétique particulière des organes et des organismes malades et emploie les termes de patobiopharmacie et patopharmacocinétique.

L'auteur cité ci-dessus met en évidence l'influence des rythmes sur la biodisponibilité du médicament et attire l'attention sur les nécessités du développement de la cronobiopharmacie.

On sollicite une reglémentation internationale par des normes et des testes reproductibles, différentes méthodes pharmacocinétiques et des formalités voisines ou identiques à l'introduction des préparations nouvelles dans la thérapeutique. Le nonaccomplissement de ces exigences chérit beaucoup le développement des médicaments nouveaux et alourdit leur circulation internationale. À la fin du rapport on montre la nécessité d'intégrer les pharmaciens dans le cadre des sciences biopharmaceutiques tant comme chercheurs que pharmaciens de clinique.

Par suite, dans le cadre du colloque ayant comme sujet : *„Formes nouvelles pharmaceutiques"*, R. Cadorniga (Espagne) a présenté le rapport : *„L'application des médicaments incorporés dans les formes pharmaceutiques avec relâchement contrôlé"*, travail complété par A. H. Beckett (Grande Bretagne). Ils se sont occupés, dans les matériels présentés, des formes médicamenteuses à l'action prolongé et des critères d'équivalence thérapeutique, fonction de la voie d'administration et des sources d'obtention des substances actives.

Le volume contient les textes définitifs de plus de 60 communications présentées dans la section de biopharmacie, parmi lesquelles on doit signaler surtout celles de Alhaique et collaborateurs (Italie) qui présentent un modèle pour des systèmes libérateurs des mécanismes autoreglés (filmes polymériques synthétiques), de Edgard et collaborateurs (Suède) qui

s'occupent des aspects de cronobiopharmacie de l'acide acétylsalicylique, ouvrages qui visent l'efficacité des systèmes OROS (Oral Osmotic Controled Release Systems) sur la pharmacocinétique des beta-blocantes modernes (Godbillon et les collaborateurs de France, Suisse, et les États Unis et John et les collaborateurs de Grande Bretagne).

En mettant en évidence aussi l'ouvrage de Julien-Larose et les collaborateurs du Centre des Recherches pharmacocinétiques de la firme Sandoz S.A. de France concernant l'utilisation des radioizotopes dans les études de biodisponibilité, nous voulons croire que ce sommaire apperçu a réussi d'illustrer tant le niveau croissant des ouvrages présentés dans cette section que la tendance nette d'affirmation sur le plan mondial d'une science nouvelle dont s'élargissent le plus en plus ses frontières — la biopharmacie.

El. Gafiţanu

AIACHE J. M., HIRTZ J., éd., *Premier Congrès Européen de Biopharmacie et Pharmacocinétique.* Clermont-Ferrand, vol. 2, *Pharmacocinétique expérimentale.* Technique et Documentation, Paris, 1981, 562 pp.

Dans le rapport présenté dans cette section, le professeur M. Rowland (Grande Bretagne) analyse les progrès récents de la pharmacocinétique expérimentale. On montre que quelquesuns des modèles expérimentaux pour l'étude de l'absorption gastrointestinale des médicaments ne sont pas adéquats à cause de la nature hétérogène de la zone étudiée qui est extrêmement complexe.

La même chose est valable dans l'étude de la métabolisation hépatique et de l'élimination rénale et pour abaisser le coefficient d'erreur on fait appel de plus en plus souvent aux programmes sur les computers (l'auteur cite une douzaine de ces programmes).

Un autre aspect souligné par ce rapport c'est la tendance de corrélation des données pharmacocinétiques avec la réponse pharmacologique, domaine dans lequel les dernières cinq années ont apporté des progrès significatifs.

Ensuite, les communications présentées ont été groupées dans le cadre de la thématique du congrès *„La méthodologie analytique dans les études biopharmaceutiques et pharmacocinétiques"*. A cette occasion ont été soulignés les potentiels expérimentals des izotopes (Coher — France), des méthodes radioimmunologiques (Riad-Fahny et collaborateurs — Grande Bretagne), des méthodes cromatographiques (De Zeeuw — Pays Pas) et des autres méthodes nouvelles (Segre — Italie).

La plupart des oeuvres présentent des données de pharmacocinétique des substances nouvelles obtenues avec une grande variété de méthodes à savoir, en partant des hépatocites isolées (Le Bigot et collaborateurs — France) jusqu'aux systèmes électrono-optiques pour la mesure continue du diamètre pupillaire (Gurny — Suisse).

Un lieu important présentent tant les interactions pharmacocinétiques fonction des voies d'administration, que la corrélation de ses données avec les effet pharmacodynamiques (Zuidema et collaborateurs — Pays Bas).

Moins nombreuses, mais d'une particulière importance, s'avèrent les méthodes pharmacocinétiques nouvelles (Broquaire et Guinebault — France, Madreras et Roseu — Grande Bretagne) et beaucoup d'autres.

On remarque aussi quelques études de pharmacocinétique non linéaire parmi lesquelles une sur l'éthanol (Iliadis et collaborateurs — France) et une étude de pharmacocinétique linéaire effectuée par Pop et collaborateurs (Roumanie).

En conclusion, les ouvrages de ce volume se distinguent plus par la richesse des données qui sont présentées et moins par les concepts nouveaux qui se retrouvent dans les autres section du congrès.

El. Gafiţanu

AIACHE J. M., HIRTZ J., éd., *Premier Congrès Européen de Biopharmacie et Pharmacocinétique.* Clermont Ferrand, Vol. *3, Pharmacocinétique clinique.* Technique et Documentation, Paris, 1981, 466 pp.

En s'occupant exclusivement des problèmes de pharmacologie clinique du Congrès, le troisième volume contenant les communications présenteés à cette prestigieuse manifestation scientifique comprend un rapport avec la thème: *„Progrès récents dans la pharmacologie clinique"* présenté par le professeur P. Simon (France) et plus de 60 communications groupées en deux symposiums. Ie premier symposium, qui renferme la plupart des communications, s'intitule: *„L'influence des affections pathologiques sur la pharmacocinétique"* et le deuxième, plus restreint, mais extrêmement intéressant par la problématique, a comme thème: *„La pharmacocinétique non linéaire"*, domaine nouveau de la pharmacocinétique.

En essayant à discerner les tendances actuelles de la pharmacocinétique clinique, le professeur Simon effectue une analyse très exigente sur les communications présentées au congrès par comparaison à celles publiées dans deux prestigieuses revues de pharmacologie clinique (Br. J. Clin. Pharmacol. et Clin. Pharm. Ther.) dans la période 1974—1980. De cette analyse il résulte que les études de pharmacocinétique sont de plus en plus nombreuses et qu'elles se divident également entre des études effectuées par les sujets sains et ceux malades, que les médicaments les plus étudiés du point de vue pharmacocinétique sont les bêta-blocantes, suivies par les antiarythmiques, benzodiazépines, digitalines, antiépileptiques, xantines, etc. Dans cette analyse on relève aussi que ces études ont visé non seulement la pharmacocinétique des substances simples, mais aussi les interactions des médicaments ou la biodisponibilité des formes galéniques différentes de la même substance.

L'auteur n'oublie pas quelques uns des désavantages des études sur volontaires sains, montrant que celles-ci comprennent des risques — même minimums — pour les sujets soumis à l'expériment sans apporter aucun bénéfice à leur santé, qu'elles sont très chères et que l'extrapolation des résultats obtenus de l'homme sain au celui malade est assez difficile. C'est pourquoi l'auteur du rapport plaide pour la généralisation de la méthode de Sheiner qui poursuit l'obtention des caractéristiques pharmacocinétiques des molécules de substance administrées sur l'homme malade, l'ensemble des résultats obtenus étant inclus dans le programme d'un computer (NONMEM : Non linear Mixed Effects Model) qui va reproduire avec fidélité les paramètres pharmacocinétiques du médicament. L'auteur plaide pour l'accroissement de l'importance des pharmacologues de clinique et de leur rôle non seulement dans les déterminations de la pharmacologie clinique du médicament nouveau mais aussi dans les actes pharmacothérapeutiques et de pharmacovigilence.

Parmi les ouvrages du premier symposium mentionné se remarquent ceux présentés par Dettli (Suisse) : *L'effet des maladies rénales sur la pharmacocinétique*, Breckenridge (Grande Bretagne) : *L'effet des maladies hépatiques sur la pharmacocinétique*, Morselli (France) : *L'effet des différents états pathologiques sur la pharmacocinétique au nouveau-né*, et d'autres communications de pharmacologie clinique concernant l'effet des médicaments nouveaux ou existents déjà dans l'usage clinique.

Intéressantes à signaler sont les activités du deuxième symposium, qui consolident la pharmacocinétique non linéaire en prouvant, tant par des méthodes mathématiques que par des études cliniques, l'existence d'une non linéarité dépendante de dose (grâce à la non-uniformité de „clearance" et aux variations de l'attache dans la plasme et les tissus) et d'une non linéarité dépendante du temps ce qui actualise les aspects concernant la cronopharmacocinétique.

En conclusion, dans la section de pharmacologie clinique, les deux exigences demandées à un congrès médical ont été réalisées : la présentation des concepts et des méthodes nouvelles et la présentation des résultats des recherches cliniques avec résonance thérapeutique immédiate.

El. Gafiţanu

KUENMERLE H. P., BRENDEL K., ed., *Clinical Pharmacology in Pregnancy. Fundamentals and Rational Pharmacotherapy*. Thieme — Stratton Inc., New-York, 1984, 368 pp.

The main purpose of this work is to create a clear image of the actual knowledges in clinical pharmacology in pregnancy, knowledges which can and must serve as fundamentals in mother's rational therapy, according to an adequate protection of the conception produce.

The work, which is the result of 29 scientists from 12 countries investigations, under the coordination of two editors, very well known in the international science world for their contributions in this domain (H. P. Kuemmerle and K. Brendel), realizes a connection between the experimental and clinical results, underlining the essential need of intensifying studies about the materno-placento-foetal unity.

Considering the foetus as „an involuntary patient", the authors underline the difficulty of clinical evaluations because of ethical and methodological reasons. There is no fundamentals for the doses evaluation in pregnancy. Practically in pregnancy dosage there must be considered the physico-chemical features of substances (I. E. hydro- or liposolubility) and, in the same time, the pharmacokinetical condition of the body in the pregnancy period. It is proper to use the dates about drug concentrations in blood and/or urine, instead of the estimation of body/kg or body/surface.

The authors point out the difficulty of using these dates, underlining the discordance between the experimental results obtained on certain animal species and the clinical obser-

vations which do not confirme the first ones. So, it is underlined that studies concerning with foetus and placenta drug metabolism are only in fragments, but mother's use of active substances, should induce their metabolization at the placento-foetal unity level. This fact can determine the formation of interjacent toxic metabolits or metabolits able of covalent links, which lead to teratogene or abortive results. The conclusion should be the necessity of developing a new discipline, *the transplacental toxicology*, which should action as it follows: a) *in vitro* experiments on embryons culture or on vertebrated and unvertebrated embryon organs; b) various species of animal models, especially those which realise plasmatic levels, as human body does; c) carefully prospective and retrospective epidemiological studies.

All these purposes can be realized only after some programm studies about *human developing pharmacology*, which must protect human being in his intrauterus existence.

A special chapter is concerning with the teratogenity aspects, mainly with generating factors, which can be medium factors or various active substances as alcohols, tabacco and certain drugs.

There are also presented the general principles of clinicopharmacological evaluation of new therapeutical agents during pregnancy, from ethical and juridical points of view.

The last part of this work surveys the main classes of drugs and how they can influence pregnancy (with a close bibliography). So, this work can be useful not only to the pharmacologist, but also to all those who are working with persons who want or are waiting for a baby: geneticians, physicians, obstreticians, paediatricians. All these people must make efforts to assure mother and her child's health.

El. Gafiţanu

HONG H. LEE, *Heterogeneous Reactor Design*. Butterworths Publishers, Boston (London), 1985, X + 519 pp.

This book is devoted to the design of the heterogeneous catalytic reactors. The material in this text is logically presented, from catalyst selection to reactor design. Accordingly, this book is divided into four parts which are listed below: Part I — Catalysts, Reactions and Kinetics (Chapters 1...3); Part II — Catalyst Pellets and Particles (Chapters 4...8); Part III — Reactor Design and Analysis (Chapters 9..13); Part IV — Transport Properties (Chapter 14).

The design of a catalytic reactor begins with a proper selection of catalyst for a given chemical transformation. The first chapter provides an understanding of catalysis and catalyst preparation It also provides the basic characterisation techniques useful in choosing a catalyst.

After a catalyst is selected for the chemical process under consideration, the next step is the determination of the intrinsic kinetics, that is unique for a given catalyst. Chapter 2 is devoted to the kinetics of the transformations taking place on the catalyst surface: adsorption, reaction and desorption. The author concludes: „in absence of mechanistic understanding, any rate expression, whether in the Langmuir-Hinshelwood or power-low form, may be used for the purpose of reactor design, with a clear comprehension of the limitations of each". This is a real chemical enginneer's point of view.

Chapter 3 presents the experimental reactors that can be used for the generation of intrinsic kinetic data: differential reactor, integral reactor, CSTR, recycle reactor and transport reactor. The transport criteria for negligible transport effects are also given in order to generate intrinsic kinetic data. Once these kinetic data are generated, they are reduced to a rate expression by a trial and error process.

The factors that can alter the intrinsic reaction rate are considered in the Part II. These factors are: internal and external mass and heat transport processes (Chapter 4), chemical deactivation (Chapter 5), physical deactivation and sintering (Chapter 6). The fourth chapter is particularly original: all the transport resistences affecting the reaction rate are combined into a single factor. This factor, termed „the reactor point effectiveness", was introduced in the literature by the author himself, in 1981. So, the global rate of the process can be expressed, in a rather general case, as the intrinsic rate multiplied by the reactor point effectiveness. This factor takes into account the deactivation and diffusion, too. Thus, it permits heterogeneous catalytic reactors, affected by deactivation and diffusion, to be treated as homogeneous reactors.

The special case of multiphase processes, in which both gaseous and liquid reactants are involved, is considered in Chapter 7.

The last chapter of this part (Chapter 8) deals with two particular problems : selectivitiy and stability.

Part III deals with the design and analysis of various types of reactors : fixed-bed reactors (Chapters 9 and 10), fluidised-bed reactors (Chapter 11), slurry reactors and trickle-bed reactors (Chapter 12). The last chapter of this section (Chapter 13) deals with the techniques used for reactor optimisation in wich single or multiple reactions contrained by equilibrium conversion and catalyst deactivation take place.

The author treats firstly only the rigorous procedures for the design and analysis of reactors based on heterogeneous models (Chapter 9). When the kinetics are rather complex these procedures are too difficult and costly. Chapter 9 describes the use of reactor point effectiveness base as an alternative to the ritgorous design procedures based heterogeneous models. Thus, the heterogeneous reactor problem can be transformed into a homogeneous one. The usefulness of this approach is particularly important when reactions affected by catalyst deactivation occur. The same method is further used for the other types of reactors (Chapters 11 and 12).

Part IV, which is, in fact, an Appendix, contains a detailed treatment of transport properties and transfer coefficients used throughout this book. These include : pellet transport properties (effective diffusivity and thermal conductivity), mass and heat transfer coefficients between the bulk-fluid and particle surface and reactor transport properties (effective thermal conductivities, effective diffusivities, wall heat transfer coefficients). The experimental methods for the determination of these transport properties and coefficients are mentioned at the end of this chapter.

This book is not only an academic treatise but also a very useful handbook for practicing engineers. A large number of problems are listed at the end of every chapter and, when it is appropriate, suggestions for solving them are given.

Ilie Siminiceanu

Combinatul de Fibre Sintetice, Săvinești, produce și livrează :

- **Fire și fibre sintetice :**

  — fibre acrilice Melană (R) ;
  — fibre poliamidire Relon (R) ;
  — fire poliamidice textile Relon (R) ;
  — fire poliamidice covor Relontex (R) ;
  — fire poliamidice tehnice și cord Relon (R) ;
  — corzi perii.

- **Produse chimice**

  — caprolactamă ;
  — acid adipic ;
  — tetracloretan ;
  — clorură de cianuril ;
  — dibenzildiizocianat DBDI ;
  — polietilenglicoladipat PEGA ;
  — granule poliamidice pentru mase plastice ;
  — bare și plăci poliamidice.

- **Utilaje și piese de schimb pentru industria de fibre sintetice :**

  — linii complete de fabricare a firelor și fibrelor sintetice ;
  — pompete de filare pentru fibre sintetice ;
  — filiere pentru filare din topitură ;
  — pompe de presiune pentru curățiri de vase în industria chimică ;
  — mașini de bobinat fire ;
  — mașini de sculuit ;
  — fuse pentru mașini textile ;
  — mașini de tăiat fibre ;
  — diverse piese de schimb din industria de fibre chimice.

Producător : Combinatul de Fibre sintetice, Săvinești — Piatra Neamț
Telex 025221-222 ; telegraf C.F.S. Săvinești

Exportatori :

— Fire și fibre sintetice : ICE Danubiana, București,
Spl. Independenței 202 A
Telex 11489 ; PO BOX 3915 DANAZ

— Produse chimice : ICE Chimimportexport, București,
Bd. Republicii 10
Telex 11184 ; PO BOX 1—74

— Utilaje și piese de schimb : ICE Industrialexport, București,
Str. Scaune 1—3
Telex 10052 ; PO BOX 768

Synthetic Fibres Factory, Săvinești, produces and delivers :

- **Synthetic Yarns and Fibers :**

  — Melana (R) acrylic fibers ;
  — Relon (R) polyamidic fibers ;
  — Relon (R) polyamidic textile yarns ;
  — Relontex (R) carpets polyamidic yarns ;
  — Polyamidic technical yarns and Relon (R) cord ;
  — Brush strings.

- **Chemical Products :**

  — Caprolactam ;
  — Adipic acid ;
  — Tetrachlorethane ;
  — Cyanuril chloride ;
  — Dibenzyldiisocyanate DBDI ;
  — Polyethyleneglycoladipate PEGA ;
  — Polyamidic grains for plastic materials ;
  — Polyamidic rods and plats.

- **Implements and Spare Parts for Synthetic Fibers Industry :**

  — Full operation lines for producing synthetic yarns and fibres ;
  — Spinning pumps for synthetic fibers ;
  — Dies for melt spinning ;
  — Pressure pumps for vessel cleaning in chemical industry ;
  — Warp winding machines ;
  — Shuttle sprindles ;
  — Fiber-cutting machines ;
  — Different spare parts for chemical fibers industry.

Producer : Combinatul de Fibre Sintetice Săvinești, Piatra-Neamț,
Telex 025221-222 ; telegraph CFS Săvinești.

Exporters :

— Synthetic Yarns and Fibers : ICE Danubiana, București,
Spl. Independenței 202 A
Telex 11489 ; PO BOX 3915 DANAZ

— Chemical Products : ICE Chimimportexport, București,
Bd. Republicii 10
Telex 11184 ; PO BOX 1—74

— Implements and Spare Parts : ICE Industrialexport, București,
Str. Scaune 1—3
Telex 10052 ; PO BOX 768

L'Usine de Fibres Synthétiques, Săvineşti, produit et fournit :

- **Fils et fibres synthétiques :**

  — fibres acryliques Melana (R) ;
  — fibres polyamidiques Relon (R) ;
  — fils textiles polyamidiques Relon (R) ;
  — fils polyamidiques tapis Relontex (R) ;
  — fils polyamidiques techniques et corde Relon (R).

- **Produits chimiques ;**

  — caprolactame ;
  — acide adipique ;
  — éthane tétrachlorure ;
  — chlorure de cyanurile ;
  — dibenzylediisocyanate DBDI ;
  — polyéthylèneglycoleadipate PEGA ;
  — granules polyamidiques pour matériaux plastiques ;
  — barres et plaques polyamidiques.

- **Outillages et pièces de réchange pour l'industrie des fibres synthétiques :**

  — lignes technologiques pour la fabrication de fibres et fils synthétiques ;
  — pompes de filage pour fibres synthétiques ;
  — filières pour filage des mélanges coulées ;
  — pompes à pression pour nétoyage de l'outillage de l'industrie chimique ;
  — machines à bobiner ;
  — brochettes de navette ;
  — machines à trancher des fibres ;
  — différentes pièces de réchange pour l'industrie des fibres chimiques.

Producteur : Combinatul de Fibre Sintetice, Săvineşti, Piatra Neamţ
Telex 025221-222 ; télégraphe C.F.S. Săvineşti

Exportateurs :

— **Fibres et fils synthétiques : ICE Danubiana, Bucureşti,**
Spl. Independenţei 202 A
Telex 11489 ; PO BOX 3915 DANAZ

— **Produits chimiques : ICE Chimimportexport, Bucureşti,**
Bd. Republicii 10
Telex 11184 ; PO BOX 1—74

— **Outillages et pièces de rechange : ICE Industrialexport, Bucureşti,**
Str. Scaune 1—3
Telex 10052 ; PO BOX 768

SYNTHETIC FIBRES WORKS, Jassy, a modern unit of advanced technology, much ahead in the Romanian chemical industry, produces and deliveries a wide range of polyester fibres, yarns and films, as well as equipment and spare parts for chemical and textile industries as it follows :

- **Polyester synthetic fibers :**
  - — polyester fibres of cotton type ;
  - — polyester fibres of wool type (staple, top and tow) ;
  - — polyester fibres of flax type ;
  - — polyester fibers high shrinkage.

- **Polyester synthetic textile yarns :**
  - — polyester continuous filament, textile twisted yarns for sewing thread ;
  - — polyester continuous filament textured yarn (semi-dull or bright, round or profiles, raw white or dyed) for knittings, tissues or clothes.

- **Polyester industrial yarns for different technical end-use.**

- **Polyester films (transparent or light dull) for electrotechnical industry.**

- **Complex equipments for fiber production and for chemical industry.**

- **Yarn guides from sintered alumina for textila industry.**

The SYNTHETIC FIBERS WORKS Jassy exports its products by :

I.C.E. Danubiana Bucharest, service E. 9
telex 11184 — for fiber and yarns.

I.C.E. TEXTILE MACHINE NEADQUARTER —
— „TISCEMA, BUCHAREST"

telex 11185 — for equipments and sparte parts.

For any additional details regarding its products, as for services please write directly to :

Combinatul de fibre sintetice, Iaşi

19 Ţuţora Street, 6600 Iaşi
TELEX : 022251

ROMANIA

48220